

# Strukturelle und spektroskopische Untersuchungen nichtklassischer Wechselwirkungen in $\sigma$ -Hydrosilan- und $\sigma$ -Trichlormethan-Metallkomplexen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

Marcel Kalter

Augsburg, Dezember 2020



Universität Augsburg  
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-  
Technische Fakultät

Erstgutachter:	Prof. Dr. Wolfgang Scherer
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Dirk Volkmer
Tag der mündlichen Prüfung:	17.05.2021

*„Das wahre Vergnügen ist nicht etwas zu wissen, sondern es herauszufinden.“*

Isaac Asimov





---

## 1 Inhaltsverzeichnis

---

1	Einleitung und Motivation .....	1
2	Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung nichtklassischer Hydrosilanmangan- und klassischer Tantalocensilylhydrid-Komplexe .....	13
2.1	Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung der Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung nichtklassischer Hydrosilanmangan-Komplexe .....	18
2.1.1	Strukturelle Studien.....	18
2.1.2	IR-spektroskopische Studien .....	30
2.1.3	NMR-spektroskopische Studien .....	41
2.2	Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung klassischer Tantalocensilyldihydrid-Komplexe .....	55
2.2.1	Strukturelle Studien.....	56
2.2.2	NMR-spektroskopische Studien .....	61
2.2.3	IR-spektroskopische Studien .....	70
3	Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsaktivierung in $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen.....	71
3.1	Kombinierte IR-Spektroskopie- und Röntgenbeugungsstudie zur Untersuchung von $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen im kristallinen Zustand .....	71
3.2	IR-Spektroskopiestudien zur Untersuchung von $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen in Chloroformlösungen.....	85
4	Reaktionen ausgewählter Pt(II)-Komplexe mit Halogenalkanen.....	99
4.1	Reaktion von $[\text{Pt}(\text{R})_2(\text{btz-}N,N')]$ ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$ ) mit Halogenalkanen.....	99
4.2	Reaktionen von $[\text{Pt}(\text{L})_2(\text{EDA-R}_4)]$ ( $\text{L} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) mit Chloroform.....	108
4.3	Reaktionen von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{R})_2(\text{DMSO})_2]$ ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) mit Halogenalkanen .....	113
4.3.1	Reaktion von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DMSO})_2]$ ( <b>23</b> ) mit Chloroform- $d$ .....	115
4.3.2	Reaktion von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DMSO})_2]$ ( <b>23</b> ) mit Dichlormethan- $d_2$ .....	123
4.3.3	Reaktion von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ ( <b>24</b> ) mit Chloroform.....	125
4.3.4	Reaktion von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ ( <b>24</b> ) mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan- $d_2$ .....	129
4.3.5	Reaktion von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ ( <b>24</b> ) mit Dichlormethan- $d_2$ .....	131
5	Zusammenfassung.....	133
6	Experimentelle Methoden.....	141
6.1	Synthetische Methoden und Probencharakterisierung .....	141
6.1.1	Hydrosilanmangan-Komplexe .....	141

6.1.2	Tantalocensilylhydrid-Komplexe .....	152
6.1.3	Platin-Komplexe .....	162
6.2	Kristallographische Daten und experimentelle Details der Röntgenstrukturanalysen .....	181
6.2.1	Hydrosilanmangan-Komplexe .....	181
6.2.2	Tantalocensilylhydrid-Komplexe .....	195
6.2.3	Platin-Komplexe .....	210
6.2.4	Grundlagen der Hirshfeld-Oberflächen-Analyse .....	253
7	Anhang.....	255
7.1	Abkürzungsverzeichnis .....	255
7.2	Übersicht der Verbindungen .....	259
7.3	Publikationen.....	270
7.4	Danksagungen .....	271
7.5	Literaturverzeichnis .....	273





---

# 1 Einleitung und Motivation

---

Angesichts des wachsenden Bewusstseins in der Gesellschaft bezüglich des anthropogenen Treibhauseffekts, steht die Wissenschaft vor der Aufgabe, Lösungsmöglichkeiten zu finden, wie der Ausstoß von Treibhausgasen und die damit einhergehende Belastung der Umwelt minimiert werden kann. Der Bericht des *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)* bezüglich der Folgen einer Klimaerwärmung von  $\geq 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zum vorindustriellen Niveau verdeutlicht die Notwendigkeit einer ressourcen-schonenden Energiebereitstellung und Versorgung.<sup>[1]</sup> Bereits 2015 einigte sich die Weltgemeinschaft auf der Pariser Klimaschutzkonferenz auf langfristige Emissionsminderungsziele.<sup>[2]</sup> Deutschland verpflichtete sich in Anlehnung an das Pariser Abkommen und die EU-Klimaschutzziele unter Berücksichtigung des Emissionshandels auf eine Verringerung des Ausstoßes von Treibhausgasen von 55 % gegenüber 1990 bis zum Jahr 2030. Bisherige Prognosen deuten jedoch darauf hin, dass diese Ziele deutlich verfehlt werden. Zwar gingen die weltweiten  $\text{CO}_2$ -Emissionen im ersten Halbjahr 2020 stark zurück, jedoch handelt es sich hier nur um einen temporären Effekt der im Zuge der Corona-Pandemie verhängten Beschränkungen.<sup>[3]</sup> Laut einer Studie unter Beteiligung des Potsdam Instituts für Klimaforschung (PIK) haben die meisten Volkswirtschaften ihr Vorjahresniveau bezüglich ihrer  $\text{CO}_2$ -Emissionen bis Oktober 2020 wieder weitgehend erreicht. Daher besteht nach wie vor die Notwendigkeit, sowohl die Freisetzung von Treibhausgasen durch eine Energieversorgung auf Basis emissionsfreier, regenerativer Energien zu verringern, als auch die Energieeffizienz zu verbessern, bzw. bestehende Energieträger effektiver zu nutzen. Trotz internationaler Bemühungen um den Klimaschutz werden diese Maßnahmen hinsichtlich der Förderung bereits bestehender fossiler Energieträger in einigen Fördergebieten missachtet.

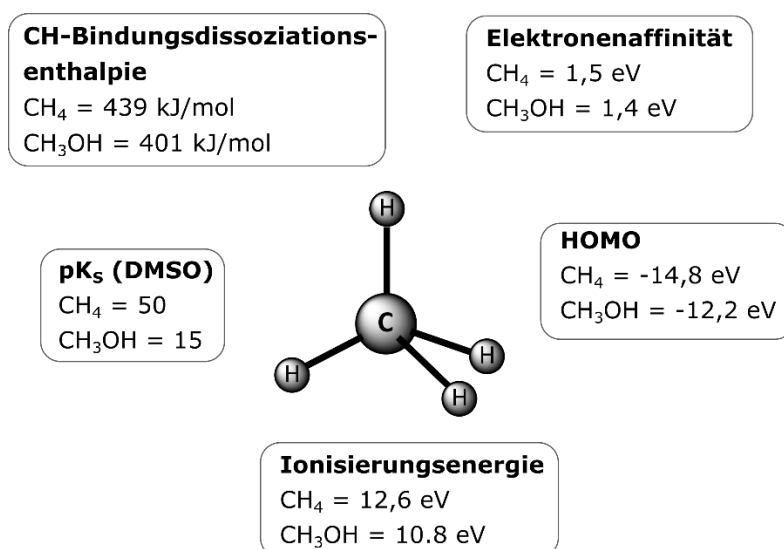
Laut einer auf Satellitendaten gestützten Schätzung der *Global Gas Flaring Reduction Partnership (GGFR)* wurden allein im Jahr 2011 140 Milliarden Kubikmeter Erdölbegleitgas, welches zu einem Großteil aus Methan besteht, abgefackelt, was ca. 1 % des weltweiten  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes bedingt.<sup>[4]</sup> Neben den gesundheitlichen Problemen für die regionale Bevölkerung durch die unvollständige und unkontrollierte Verbrennung der jeweiligen Begleitgase, welche teils giftige und krebserregende Verbindungen, wie Schwefel- und Stickstoffoxide, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs), bzw. polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDDs) und Dibenzofurane (PCDFs) enthalten, bedeutet dies eine nicht vertretbare Verschwendung von Rohstoffen.<sup>[5]</sup> Um das im Begleitgas enthaltene Methan als Energieträger nutzbar zu machen, müsste das Gas entweder in das Erdgasnetz eingespeist werden, was eine Pipeline voraussetzen würde, oder durch Verflüssigung transportabel gemacht werden. In beiden Fällen ist eine vorherige Aufreinigung in Aufbereitungsanlagen erforderlich. Aus betriebswirtschaftlicher Sicht ist die Nutzung des Begleitgases aufgrund der Kosten zur Realisierung dieser Maßnahmen oftmals unrentabel. Potentiell könnte aus Methan durch Verbrennung direkt Energie gewonnen werden. Hierbei wird jedoch das Potential dieser Verbindung als Vorstufe einer Vielzahl von Chemikalien vernachlässigt. Um alternative Nutzungsmöglichkeiten von Methan zu schaffen und die Methangewinnung wirtschaftlich attraktiv zu machen, ist es daher notwendig sich auch aus chemischer Sicht der Funktionalisierung von Methan zu widmen.

Die Umsetzung von Methan zu Methanol durch partielle Oxidation nach Gleichung 1.1 stellt hierbei wohl den größten wirtschaftlichen Anreiz dar. Methanol findet nicht nur vielfältig Anwendung als Lösungsmittel, Treibstoffadditiv oder als Ausgangsverbindung für eine Vielzahl synthetischer Verbindungen, sondern kann auch in Brennstoffzellen als Energieträger genutzt werden.<sup>[6]</sup> Methanol kann hierfür entweder unmittelbar in Direktmethanolbrennstoffzellen zu Wasser und  $\text{CO}_2$  umgesetzt

werden, oder als chemischer Wasserstoffspeicher für  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Brennstoffzellen dienen, weswegen Methanol auch eine vielversprechende, jedoch aufgrund der aktuellen Produktionskosten relativ kostspielige Alternative für bestehende Treibstoffe darstellt.<sup>[7,8]</sup>



Bisherige Technologien zur Herstellung von Methanol beruhen auf der Dampfreformierung von Methan zu Kohlenstoffmonoxid und elementarem Wasserstoff (Synthesegas). Anschließend wird das Synthesegas unter Verwendung des Fischer-Tropsch-Verfahrens in einem katalytischen Prozess zu Methanol umgewandelt.<sup>[9,10]</sup> Aufgrund des allothermen Charakters der Dampfreformierung findet die Umsetzung jedoch erst bei relativ hohen Temperaturen von ca. 850 °C statt und ist deshalb nicht energieeffizient. Daher stellt die Dampfreformierung und die anschließende Umsetzung mittels des Fischer-Tropsch-Verfahrens nur bedingt einen Anreiz zur Nutzung natürlicher Methanressourcen dar.

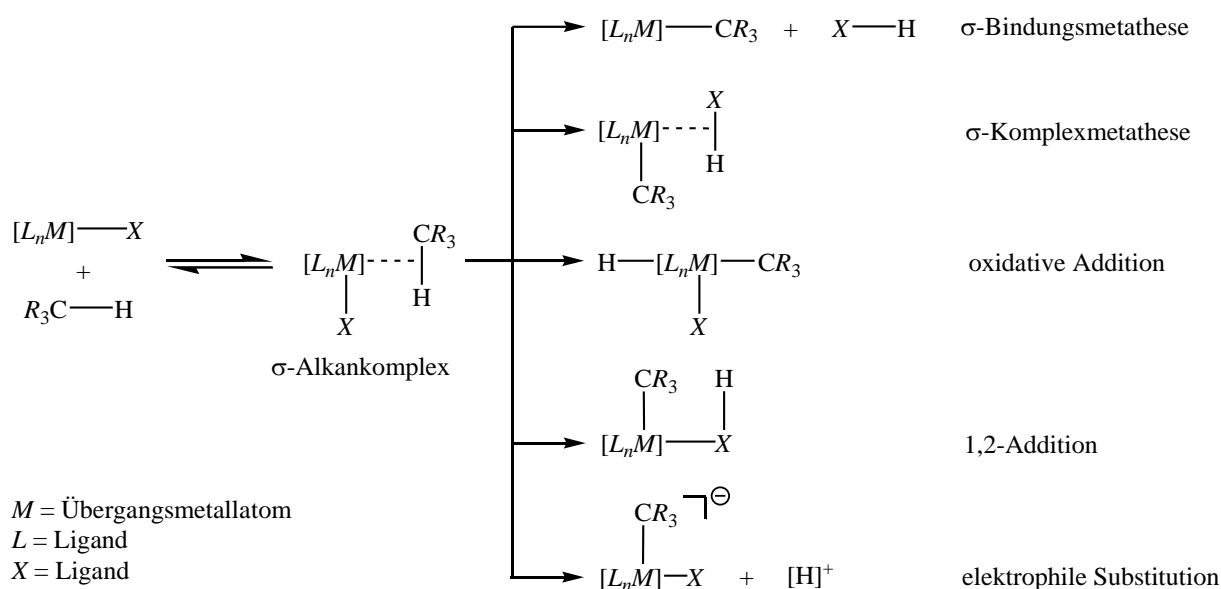


**Abbildung 1.1:** Vergleich der Kennwerte zur Quantisierung der Reaktivität von Methan mit denen von Methanol.<sup>[6]</sup>

Aufgrund der großen wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Bedeutung wird bereits seit über 50 Jahren eifrig nach energiesparenden und kostengünstigen Alternativen zu den bisher industriell etablierten Prozessen zur Funktionalisierung von Methan geforscht. Bisherige Bemühungen waren allerdings nur von mäßigem Erfolg gekrönt, da aufgrund der hohen Dissoziationsenthalpie ( $\Delta H_{298\text{K}}(\text{C-H}) \approx 439 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[11]</sup> und geringen Polarität ( $\Delta \chi_{\text{C,H}} \approx 0,40$ ;  $\chi$ : Elektronegativität nach Pauling)<sup>[12],[13]</sup>, bzw. Azidität ( $\text{pK}_s(\text{DMSO}) \approx 50$ )<sup>[11]</sup> die C-H-Bindung von Methan nur eine sehr geringe Reaktivität aufweist. Die Problematik bei der Realisierung einer direkten Umsetzung von Methan zu Methanol mit hoher Selektivität und Ausbeute wird deutlich, wenn die Parameter zur Quantisierung der Reaktivität von Methan mit denen eventueller Produkte wie Methanol verglichen werden (Abbildung 1.1). Die selektive Funktionalisierung von Alkanen unter milden Reaktionsbedingungen mittels C-H-Bindungsaktivierung stellt sowohl über homolytische, als auch heterolytische Mechanismen aus chemischer Sicht eine enorme Herausforderung dar, weil die Reaktivität der

Produkte wesentlich höher ist als die der Edukte. Dies bedeutet, dass beispielsweise bei radikalischen Wasserstoffabstraktionsreaktionen, welche stark mit der homolytischen Dissoziationsenthalpie korrelieren, die Oxidationsrate von Methanol aufgrund der niedrigeren Dissoziationsenthalpie der C-H-Bindung verglichen mit Methan wesentlich größer ist, was letztendlich zu einer Überoxidation und zur Entstehung von CO<sub>2</sub> führt. Da die meisten Oxidationsreaktionen über radikalische Mechanismen ablaufen, verhinderte dieser Sachverhalt die Realisierung eines Verfahrens mit hoher Ausbeute zur direkten Umsetzung von Methan mit O<sub>2</sub> zu Methanol nach Gleichung (1.1).<sup>[6]</sup>

Aus kinetischer Sicht können diese Probleme durch die Verwendung von metallorganischen Komplexen als molekulare Katalysatoren für die Spaltung von C-H-Bindungen von Alkanen jedoch umgangen werden.<sup>[14–19]</sup>

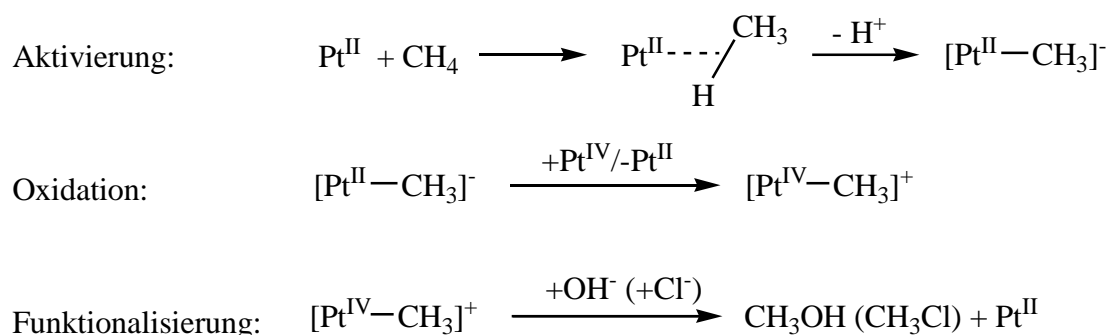


**Abbildung 1.2:** Mögliche Mechanismen der Übergangsmetall-katalysierten C-H-Bindungsspaltung.<sup>[20]</sup>

Der Spaltung der C-H-Bindung geht hierbei jeweils die Koordination einer C-H-Bindung des Alkans durch Elektronenakzeptor- und Donor-Wechselwirkungen an das Metallfragment  $[L_nM]$  ( $L = \text{Ligand}$ ,  $M = \text{Übergangsmetall}$ ) voraus, wodurch ein  $\sigma$ -Alkan-Komplex gebildet wird. Aufgrund des energetisch niedrigliegenden bindenden  $\sigma(C-H)$ -Orbitals (HOMO) und des hochliegenden antibindenden  $\sigma^*(C-H)$ -Orbitals (LUMO) weist Methan jedoch weder gute Eigenschaften als Elektronendonator, noch als Akzeptor auf. Dennoch konnte gezeigt werden, dass metallorganische Komplexe in der Lage sind  $\sigma$ -Alkan-Komplexe zu bilden und C-H-Bindungen von Alkanen bei relativ milden Temperaturen unterhalb von 200 °C zu spalten.<sup>[19,21–25]</sup> Die bei diesen Reaktionen stattfindende Bindungsspaltung kann durch eine Reihe von Mechanismen, wie der  $\sigma$ -Bindungsmetathese, der  $\sigma$ -Komplexmetathese, bzw. der oxidativen Addition oder der 1,2-Addition, sowie der elektrophilen Substitution charakterisiert werden (Abbildung 1.2).<sup>[16,19,26–31]</sup>

Bereits 1969 konnte von Shilov *et al.* anhand der Beobachtung des H/D-Austauschs zwischen gasförmigen Methan und D<sub>2</sub>O in einer D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>COOD-Lösung von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> gezeigt werden, dass Pt(II)-Salze in diesem System die C-H-Bindung von Methan spalten.<sup>[32,33]</sup> Nur drei Jahre später berichtete dieselbe Arbeitsgruppe über eine erfolgreiche katalytische Umsetzung von Methan und anderen Alkanen zu den entsprechenden Alkoholen und Chloriden in wässrigen Lösungen von Pt(II)- und Pt(IV)-Salzen (Abbildung 1.3).<sup>[33,34]</sup> Dies war das erste Beispiel einer metallkatalysierten selektiven Aktivierung

und Funktionalisierung von Alkanen unter milden Reaktionsbedingungen und stellt bis heute die Grundlage der Forschung auf dem Gebiet der Platin-katalysierten C-H-Aktivierung dar.



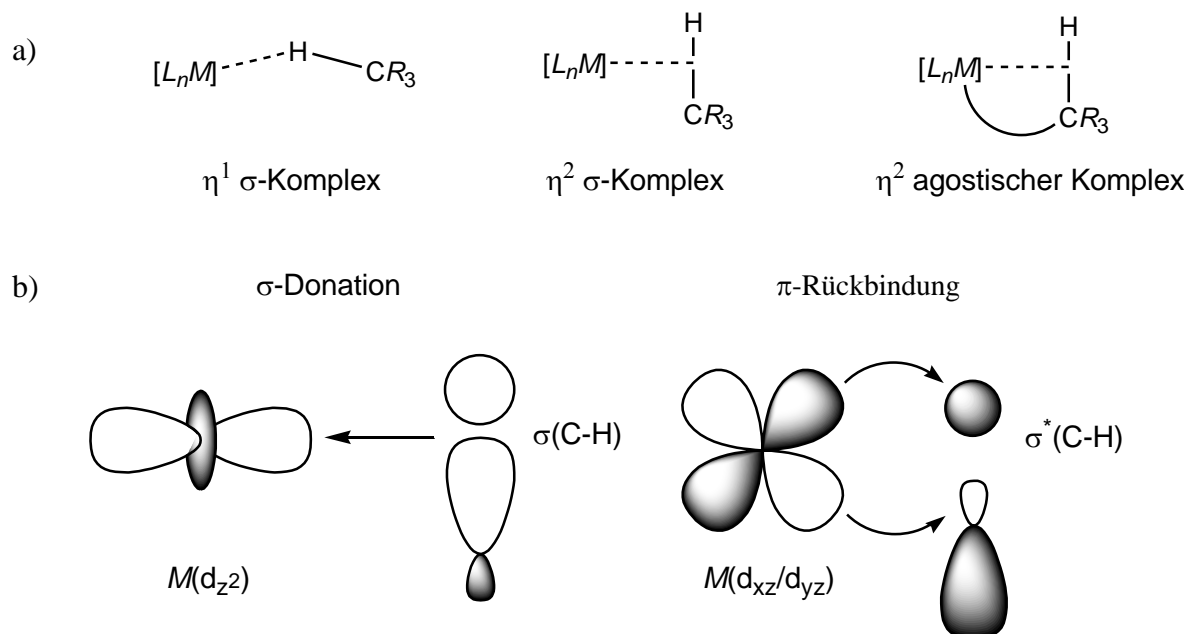
**Abbildung 1.3:** Pt(II)/Pt(IV)-katalysierte Aktivierung und Funktionalisierung von Alkanen am Beispiel von Methan nach dem Shilov-Zyklus.<sup>[33–35]</sup>

Im ersten Schritt reagiert das Alkan unter C-H-Bindungsspaltung mit der Pt(II)-Spezies zum Methylplatinat(II)-Anion. Anschließend wird dieses Anion durch Oxidation zu einem Pt(IV)-Komplex umgesetzt. Im letzten Schritt findet durch nukleophile Addition von Wasser oder Wasserstoffchlorid am Alkyl liganden die Funktionalisierung und Eliminierung des respektiv gebildeten Alkohols bzw. Alkylchlorids statt.<sup>[35–37]</sup> Die wesentlichen Nachteile dieses Systems sind jedoch der kontinuierliche Verbrauch des Pt(IV)-Komplexes, welcher die Oxidation im zweiten Schritt ermöglicht, als auch die begrenzte Stabilität des Katalysators. Aufgrund der hohen Rohstoffpreise von elementarem Platin, ist eine industrielle Nutzung des Shilov-Zyklus unter Berücksichtigung ökonomischer Aspekte nicht sinnvoll. Kinetische Studien zur Untersuchung des bereits erwähnten platinkatalysierten H/D-Austauschs weisen darauf hin, dass die Pt(II)-Spezies bei diesen Reaktionen als Elektronenakzeptor fungiert.<sup>[32]</sup> Im Fall von Pt(IV)-Komplexen verhindert die koordinative Sättigung eine Reaktion mit dem Alkan, während Pt(0)-Komplexe ungenügende Elektronenakzeptoreigenschaften aufweisen, um Alkane durch kovalente Wechselwirkungen zu binden und deren C-H-Bindung zu spalten. Im Allgemeinen ist die Reaktivität von Übergangsmetall-Komplexen gegenüber Alkanen sehr stark abhängig von der elektronischen Struktur am Metallatom und daher auch von den Liganden und deren Donor- und Akzeptorverhalten.<sup>[20]</sup> Welche Eigenschaften Metall-Komplexe aufweisen müssen, um in der Lage zu sein C-H-Bindungen zu spalten, ist immer noch nicht vollständig geklärt. Auch die detaillierten mechanistischen Aspekte des Shilov-Zyklus, welche bei den einzelnen Teilreaktionen zum Tragen kommen, sind nicht vollständig bekannt. Wie essentiell die Klärung dieser Fragestellungen für die gezielte Entwicklung von molekularen Katalysatoren für die Funktionalisierung von Alkanen auf Basis der übergangsmetallkatalysierten C-H-Aktivierung ist, zeigt die Tatsache, dass trotz der frühen Pionierarbeiten von Shilov *et al.* und des immensen Forschungsaufwands auf diesem Gebiet bis heute keines der auf diesem Konzept beruhenden Verfahren allen Kriterien genügt, um industriell Anwendung zu finden.<sup>[6]</sup>

Für das gezielte Design von effektiven Katalysatoren muss deshalb geklärt werden, welche Beschaffenheit diese aufweisen müssen und welche Parameter letztendlich für die C-H-Bindungsspaltung entscheidend sind. Bei der übergangsmetallkatalysierten C-H-Bindungsspaltung, wie sie beispielsweise im ersten Schritt der Aktivierung im Shilov-Zyklus (Abbildung 1.3) vollzogen wird, tritt das Alkan in die Koordinationssphäre des  $[ML_n]$ -Fragments ein. Es wird vermutet, dass es aufgrund der Komplexbildung des Alkans durch Wechselwirkung der C-H-Bindung mit dem Übergangsmetallatom zur Formierung eines nichtklassischen  $\sigma$ -Alkan-Komplexes kommt.<sup>[35,38]</sup> Diese Verbindungen können je



nach Art der Wechselwirkung und Orientierung des Liganden relativ zum Metallfragment verschiedene Koordinationsmodi aufweisen.<sup>[23]</sup> Für die vorliegende Arbeit sind jedoch nur die in Abbildung 1.4 gezeigten Modi der  $\eta^1(\text{C-H})M$ - und  $\eta^2(\text{C-H})M$ - $\sigma$ -Alkan-Komplexe mit einer 2-Elektronen-3-Zentrenbindung (2e3z-Bindung) relevant. Die Wechselwirkung zwischen der C-H-Bindung des Alkanliganden und dem zentralen Metallatom kommt hierbei durch  $M \leftarrow \sigma(\text{C-H})$ -Donation in ein leeres oder teilweise besetztes d-Orbital des Metallatoms und  $M \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation zustande. Beide Komponenten dieser Wechselwirkungen führen zur Schwächung (Aktivierung) der koordinierenden C-H-Bindung, was eine Verlängerung des C-H-Bindungsabstandes im Vergleich zum freien Alkan bewirkt.<sup>[14,35,39]</sup> In diesem Kontext sei erwähnt, dass strikt zwischen den Begriffen der Bindungsaktivierung und Bindungsspaltung unterschieden werden sollte. In Bezug auf C-H-Bindungen bedeutet der Begriff der Bindungsaktivierung laut Shilov *et al.* lediglich, dass beispielsweise durch die Bildung eines  $\sigma$ -Alkan-Komplexes die Reaktivität der C-H-Bindung erhöht wird, während die eventuell folgende Bindungsspaltung nur eine Konsequenz der Aktivierung ist.<sup>[40]</sup>  $\sigma$ -Alkan-Komplexe stellen in diesem Zusammenhang ideale Modellsysteme zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen einem Alkanliganden und dem zentralen Metallatom des  $ML_n$ -Fragments dar.

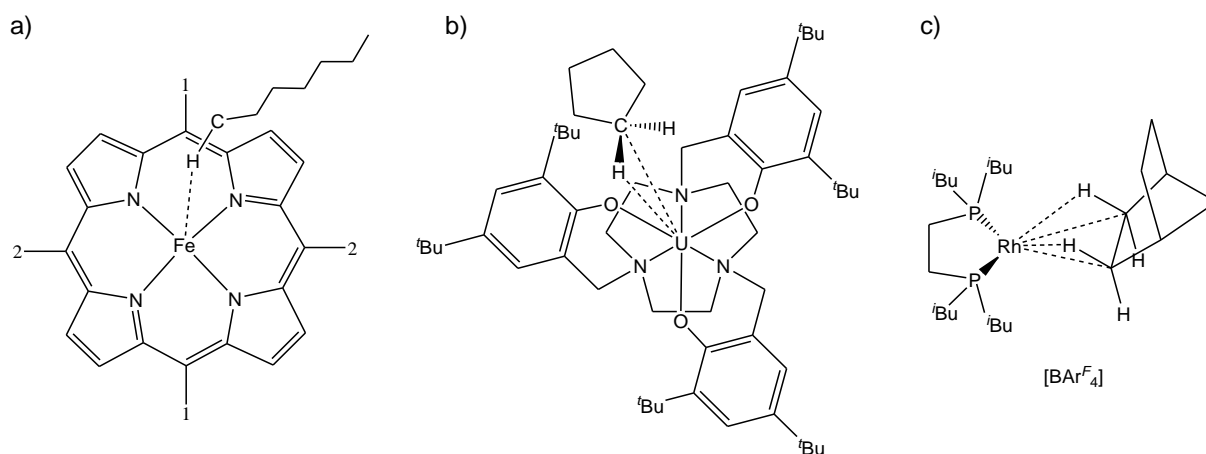


**Abbildung 1.4:** a) Schematische Darstellung von  $\eta^1/\eta^2 \sigma$ -Alkan-Komplexen und agostischen Komplexen b) Schematische Darstellung der  $\sigma$ -Donation und  $\pi$ -Rückbindung einer koordinativen  $R_3\text{C-H}\cdots M$ -Wechselwirkung.

Die zugrundeliegende Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und dem Alkanliganden ist allerdings sehr schwach, was meist eine Labilisierung der Koordination und eine Zersetzung des  $\sigma$ -Alkan-Komplexes unter Normalbedingungen effizient.<sup>[20]</sup> Daher werden hinsichtlich der Synthese von Alkan-Komplexen Methoden eingesetzt, wie die (i) photolytische Dissoziation eines Liganden oder die (ii) vorherige koordinative Desaturierung des Präkursor-Komplexes, um durch Generierung einer freien Koordinationsstelle die Anlagerung des Alkanliganden zu ermöglichen. Weitere Möglichkeiten zur Herstellung von  $\sigma$ -Alkan-Komplexen sind die (iii) Protonierung einer Metall-Alkylbindung zur direkten Umwandlung eines Alkyl- in einen Alkanliganden und die (iv) Hydrierung von Alkenliganden im Festkörper.<sup>[20]</sup> Die Methoden (i)-(iii) nutzen aufgrund der Instabilität der Produkte, bedingt durch das Bestreben dieser Verbindungen Substitutionsreaktionen mit Lösungsmittelmolekülen oder anderen

Lewis-Basen einzugehen, die *in-situ*-Synthese und -Analyse von  $\sigma$ -Alkan-Komplexen, mittels spektroskopischer Methoden wie der Kernspinresonanz- (NMR-) und Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) bei tiefen Temperaturen.<sup>[41–44]</sup>

Die Instabilität der Produkte unter Normalbedingungen verhindert jedoch in den meisten Fällen die Zucht von Einkristallen aus Lösungen und daher auch eine detaillierte strukturelle Analyse mittels Röntgendiffraktometrie. Von den Methoden (i)–(iii) konnten bisher lediglich über Methode (ii)  $\sigma$ -Alkan-Komplexe in kristalliner Form zur Charakterisierung anhand von Einkristallröntgendiffraktion synthetisiert werden. Bei dem ersten literaturbekannten Beispiel handelt es sich um den Eisen(II)-Porphyrin-Komplex  $[\text{Fe}(\text{DAP})(n\text{-Heptan})]$ , welcher durch Rekristallisation von  $[\text{Fe}(\text{DAP})]$  aus Fluorbenzol mittels *n*-Heptandiffusion hergestellt werden konnte (siehe Abbildung 1.5 a).<sup>[45,46]</sup> Leider weist in diesem Fall der *n*-Heptanligand eine kristallographische Fehlordnung auf, wodurch eine detaillierte strukturelle Untersuchung verhindert wird. Des Weiteren wurden bisher die Verbindungen  $[\{((^t\text{-BuArO}_3)\text{tacn})\text{U}(\text{cy})\} \cdot (\text{cy})]$  ( $^t\text{-BuAr}$  = 1,3-Di-*tert*-butylbenzol; tacn = 1,4,7-Triazacyclononan; cy = Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, Methylcyclohexan) als weitere Beispiele für  $\sigma$ -Alkan-Komplexe aufgefasst (siehe Abbildung 1.5 b) für cy = Cyclopentan). Die Synthese erfolgt durch Rekristallisation des ungesättigten Uran(III)-Komplexes  $[\{((^t\text{-BuArO}_3)\text{tacn})\text{U}\}]$  aus *n*-Pentanlösungen mit den entsprechenden zyklischen Alkanen.<sup>[47]</sup> Neuste Erkenntnisse weisen jedoch darauf hin, dass die Koordination der Alkane in diesen Verbindungen eher auf dispersive, als auf kovalente oder ionische Wechselwirkungen zurückzuführen ist.<sup>[48]</sup>



**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung literaturbekannter  $\sigma$ -Alkan-Komplexe: a)  $[\text{Fe}(\text{DAP})(n\text{-Heptan})]$ .<sup>[45,46]</sup> Die beiden Positionen 1 bzw. 2 sind jeweils untereinander verbrückt. Für Details siehe Ref [45]. b)  $[\{((^t\text{-BuArO}_3)\text{tacn})\text{U}(\text{cy})\} \cdot (\text{cy})]$  ( $^t\text{-BuAr}$  = 1,3-Di-*tert*-butylbenzol; tacn = 1,4,7-Triazacyclononan; cy = Cyclopentan)<sup>[47]</sup> und c)  $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2)(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  ( $\text{R}$  = *iso*-Butyl;  $n$  = 2;  $\text{Ar}^{\text{F}}$  = 3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ ).<sup>[49–55]</sup>

Im Gegensatz zur Synthese über reaktive, koordinativ ungesättigte Metall-Komplexe bietet die Hydrierung eines Alkenliganden im Festkörper (Methode (iv)) die Möglichkeit ungewollte Effekte wie Substitutionsreaktionen in Lösung bei der Synthese von  $\sigma$ -Alkan-Komplexen zu vermeiden, da bereits stabile  $\pi$ -Alken-Komplexe als Edukte dienen. Anhand dieser Methode konnten ausgehend von Rhenium(I)-Komplexsalzen  $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2)(\text{NBD})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  ( $\text{R}$  = *iso*-Butyl für  $n$  = 2;  $\text{R}$  = Cyclohexyl (Cy) für  $n$  = 2–5; NBD = Norbornadiene;  $\text{Ar}^{\text{F}}$  = 3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ ) durch Hydrierung der  $\pi$ -gebundenen Doppelbindungen des Norbornadienliganden mit elementarem Wasserstoff die Verbindungen  $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2)(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_8)][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  synthetisiert werden (siehe Abbildung 1.5 c) für  $\text{R}$  = *iso*-Butyl;  $n$  = 2).<sup>[49–52]</sup> In ähnlicher Weise konnten auch mit  $[\text{Rh}(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PCy}_2)(\text{L})][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$  ( $\text{L}$  = 1,3-Pentadien,

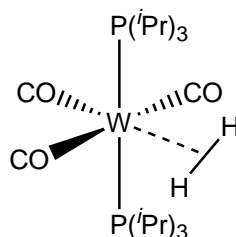
$n = 2$ ;  $L = 1,5$ -Cyclooctadien.  $n = 3-5$ ) als Edukte die entsprechenden  $\sigma$ -Pentan und  $\sigma$ -Cyclooktan-Komplexe hergestellt werden.<sup>[53–55]</sup> Aufgrund der ausreichenden Stabilität bei einer Temperatur von 293 K ( $R = \text{Cyclohexyl}$ ), konnten mehrere dieser Komplexe sowohl durch Festkörper-NMR-Spektroskopiestudien, als auch mittels Einkristallröntgenbeugung charakterisiert werden, um die strukturellen Auswirkungen der Variation der Alkanliganden und der Chelatliganden durch Änderung des Parameters  $n$  auf die C-H $\cdots$ Rh-Wechselwirkung zu untersuchen. Mithilfe einer QTAIM- und NBO-Studie konnte zudem gezeigt werden, dass die Bindungsverhältnisse zwischen den Alkanliganden und dem zentralen Atomen des Rhodium-Komplexkationen am ehesten durch schwache  $\sigma$ -(C-H $\cdots$ Rh)-Wechselwirkungen mit dominanter  $\sigma$ (C-H)  $\rightarrow$  Rh-Donation beschrieben werden können. Ob es sich hierbei wirklich um bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile  $\sigma$ -Alkan-Komplexe handelt, ist jedoch fraglich, da bisher angenommen wird, dass der Alkanligand durch die pseudooktaedrisch angeordneten  $[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ -Anionen sterisch an der Dissoziation gehindert wird.<sup>[50]</sup>

Neueste theoretische Studien zur Analyse der Bindungsdissoziationsenergien der Alkan-Übergangsmetall-Wechselwirkungen der genannten Rhodium-, Uran- und weiterer bereits experimentell charakterisierter  $\sigma$ -Alkan-Komplexe zeigen außerdem, dass die thermodynamische Stabilität dieser Verbindungen vorwiegend durch Londonsche Dispersionswechselwirkungen zu begründen ist und nur sekundär durch die bereits beschriebene Komplexierung der Alkane durch  $M \leftarrow \sigma$ (C-H)-Donation und  $M \rightarrow \sigma^*$ (C-H)-Rückdonation beeinflusst wird.<sup>[56]</sup> Im Gegensatz zu Alkanen, welche durch Akzeptor-Donor-Wechselwirkungen an das Metallzentrum koordinieren wird die C-H-Bindung durch dispersive Effekte weder aktiviert noch elongiert. Diese Studien zeigen jedoch auch, dass dispersive Wechselwirkungen einen entscheidenden Faktor zur Stabilisierung von  $\sigma$ -Alkan-Komplexen hinsichtlich der Aktivierung und Funktionalisierung von Alkanen darstellen können.

Die verhältnismäßig geringe Anzahl an bisher synthetisierten  $\sigma$ -Alkan-Komplexen verdeutlicht die Problematik bezüglich der gezielten Synthese und Analyse dieser Verbindungen. Die bisherigen experimentellen und theoretischen Untersuchungen weisen darauf hin, dass thermodynamisch stabile  $\sigma$ -Alkan-Komplexe durch ein diffiziles Zusammenspiel von dispersiven, sterischen und Akzeptor-Donor-Wechselwirkungen stabilisiert werden.<sup>[56]</sup> Diese Effekte lassen sich durch vorhergehende Überlegungen nur schwierig abschätzen, weshalb die Synthese geeigneter Modellsysteme zur Untersuchung der Übergangsmetall-katalysierten C-H-Bindungsaktivierung eine große Herausforderung darstellt. Bislang wurde jedoch eine Vielzahl von verwandten Metall-Komplexen untersucht, welche ähnliche Ligand-Metall-Wechselwirkungen aufweisen, wie zum Beispiel (i) Dihydrogen-Komplexe, bzw. Verbindungen mit (ii) agostisch gebundenen Alkylgruppen oder (iii) nichtklassischen Wechselwirkungen zwischen einem Hydrosilan und einem Übergangsmetall-Komplex.<sup>[57–62]</sup>

Die Existenz der  $\sigma$ -Dihydrogen-Komplexen wurde erstmals 1988 von Kubas durch Neutronenbeugungsexperimente an  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{P}(i\text{Pr})_3)_2(\text{H}_2)]$  ( $i\text{Pr} = \text{iso-Propyl}$ ) nachgewiesen (siehe Abbildung 1.6).<sup>[63,64]</sup> Seitdem wurde diese Verbindungsklasse eingehend studiert. Neben den Gemeinsamkeiten bezüglich der Wechselwirkung des  $\text{H}_2$ -Moleküls mit einem Metallatom durch  $M \leftarrow \sigma$ (H-H)-Donation und  $M \rightarrow \sigma^*$ (H-H)-Rückdonation weisen diese Verbindungen jedoch auch wesentliche Unterschiede zu Alkan-Komplexen auf. Zum einen ist die Koordination des  $\text{H}_2$ -Moleküls an einen Metall-Komplex gegenüber den vergleichsweise voluminösen Alkanen nicht sterisch gehemmt, zum anderen begünstigt das relativ zum  $\sigma^*$ (C-H)-Orbital energetisch tieferliegende  $\sigma^*$ (H-H)-Orbital die  $M \rightarrow \sigma^*$ (H-H)-Rückdonation, was auch erklärt, weshalb trotz der ähnlichen Bindungsdissoziationsenthalpie ( $\Delta H_{298\text{K}}(\text{H-H}) \approx 436 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) H-H-Bindungen in Bezug auf die Übergangsmetall-katalysierte Spaltung wesentlich reaktiver zu sein scheinen als C-H-Bindungen.<sup>[11,39,57]</sup> Zusätzlich bewirkt die zylinderförmige Symmetrie der  $\sigma(\text{H}_2)$ - und  $\sigma^*(\text{H}_2)$ -Orbitale im Vergleich zu den  $sp^3(\text{CH}_3)$ -Hybridorbitalen, dass im Fall von  $\text{H}_2$  im Gegensatz zur C-H-Bindung von Alkanen beide Atome

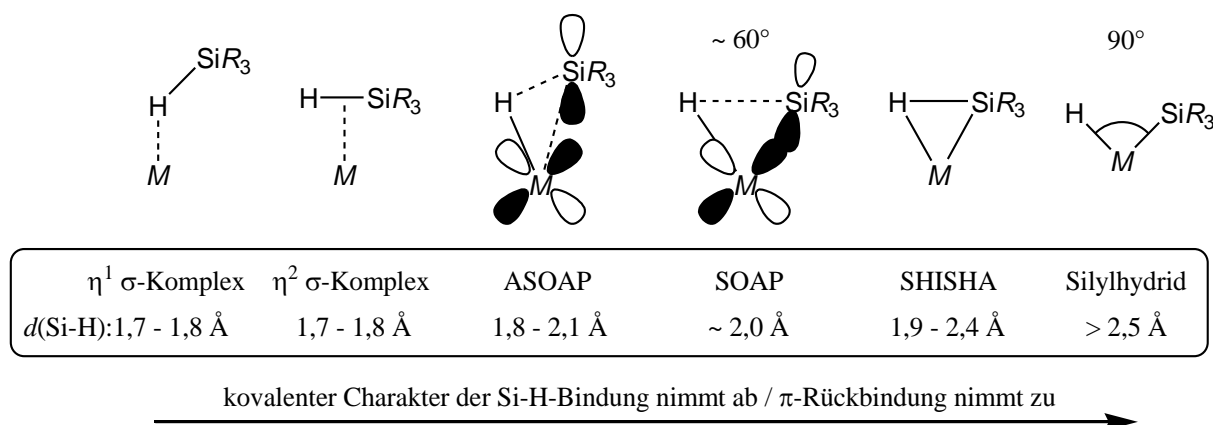
starke partielle Bindungen zum Metallatom ausbilden können, was die höhere kinetische Reaktivität des Dihydrogenmoleküls erklärt.<sup>[15,39]</sup>



**Abbildung 1.6:** Schematische Darstellung des Dihydrogenkomplexes  $[W(CO)_3(P(iPr)_3)_2(H_2)]$  ( $iPr = iso\text{-}Propyl$ ).<sup>[63,64]</sup>

Der von Brookhart und Green geprägte Begriff der agostischen Bindung (abgeleitet vom altgriechischen ἀγοστός; umklammern, einhaken) beschreibt die kovalente intramolekulare 2-Elektronen-3-Zentren-Wechselwirkung zwischen einer C-H-Gruppe und einem Komplexmetallatom.<sup>[58,59]</sup> Bei Verbindungen mit agostischen Wechselwirkungen findet die Koordination an das Metallatom durch eine Alkylgruppe eines Liganden statt (Abbildung 1.4). Im Gegensatz zu reinen  $\sigma$ -Alkan-Komplexen wird hier die C-H $\cdots$ M-Wechselwirkung des agostischen Liganden durch eine zusätzliche koordinative Bindung zum Metallatom, dem Chelateffekt und der Delokalisierung der M-C-Bindungselektronen durch negative Hyperkonjugation stabilisiert. Aufgrund der hohen Stabilität sind diese Komplexe ideale Modellsysteme zur Untersuchung der C-H $\cdots$ M-Wechselwirkungen in Bezug auf die übergangsmetallkatalysierte C-H-Bindungsaktivierung. Vergleichbar mit  $\sigma$ -Alkan-Komplexen sind diese Verbindungen jedoch nur, falls die Stabilisierung der  $M \rightarrow \sigma^*(C-H)$ -Rückdonation dem Effekt der negativen Hyperkonjugation überwiegt.

Aufgrund der äußerst schwachen Wechselwirkung zwischen den Alkanen und den Übergangsmetallfragmenten von  $\sigma$ -Alkan-Komplexen sind diese unter der Annahme, dass es sich hierbei um Intermediate einer oxidativen Addition handelt, zu Beginn der entsprechenden Reaktionskoordinate einzuordnen. Die größere Polarität der Si-H-Bindungen von Hydrosilanen im Vergleich zu den relativ inerten C-H-Bindungen von Alkanen ermöglicht die Synthese einer Vielzahl von verwandten Hydrosilan- und Silylhydrid-Komplexen, welche eine Reihe nichtklassischer  $M\cdots H-Si$ -Wechselwirkungen aufweisen und häufig entlang der Reaktionskoordinate einer oxidativen Addition eher am Ende einzuordnen sind (Abbildung 1.7), was einen Vergleich mit den bereits erwähnten  $\sigma$ -Alkan-Komplexen erlaubt. Ein Blick auf die für die C-H-, bzw. Si-H-Aktivierung relevanten Bindungsenergien zeigt, dass Hydrosilane aufgrund der geringeren  $Si(sp^3)\text{-H}$ -Bindungsdissoziationsenthalpie ( $\Delta H_{298K}(Si-H) = 384,1 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  in  $SiH_4$ )<sup>[65]</sup> verglichen mit der  $C(sp^3)\text{-H}$ -Bindungsdissoziationsenthalpie von Alkanen ( $\Delta H_{298K}(C-H) = 439,2 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$  in  $CH_4$ ) wesentlich bereitwilliger Additionsreaktionen mit Metallzentren eingehen als Alkane. Dementsprechend groß ist die Anzahl der beobachteten oxidativen Additionsreaktionen zwischen Übergangsmetall-Komplexen und Hydrosilanen.<sup>[60–62]</sup> Die dabei synthetisierten Produkte weisen zudem relativ häufig nichtklassische Bindungsverhältnisse auf und lassen sich anhand der  $M\cdots H-Si$ -Wechselwirkung in  $\eta^1/\eta^2$   $\sigma$ -Silan-Komplexen,<sup>[66]</sup> Produkte einer asymmetrischen (ASOAP),<sup>[67,68]</sup> bzw. symmetrischen oxidativen Addition (SOAP),<sup>[69,70]</sup> ebenso wie in Komplexe mit sekundären Wechselwirkungen zwischen einem Silizium- und einem Wasserstoffatom (SHISHA: secondary interaction between a silicon and a hydrogen atom)<sup>[71]</sup> unterteilen (Abbildung 1.7). Diese Komplexe weisen elongierte Si-H-Abstände auf und können als Zwischenprodukte der oxidativen Addition eines Hydrosilans an ein Metallzentrum mit dem



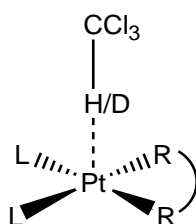
**Abbildung 1.7:** Klassische und nichtklassische Bindungsszenarien in Hydrosilan- und Silylhydrid-Komplexen mit charakteristischen Silizium-Wasserstoffabständen in Ångström.

klassischen Silylhydrid als Produkt charakterisiert werden. Die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen lassen sich, ähnlich wie im Falle der  $\sigma$ -Alkan-Komplexe, durch ein modifiziertes Dewar-Chatt-Duncanson-Modell im Sinne einer  $M \leftarrow \sigma(\text{Si-H})$ -Donation und  $M \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation ( $X_t$  = Ligand in *trans*-Position zur Si-H-Bindung) beschreiben. Die Si-H-Aktivierung resultiert primär aus der Komponente der  $M \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation und ist stark abhängig von der Elektronendichte am Metallzentrum, bzw. den Elektronenakzeptor/Elektronendonoreigenschaften der Liganden am Metall- und Siliziumatom.<sup>[67,68,72–74]</sup> Daher eignen sich diese Verbindungen neben der Verwendung als Katalysatoren für Hydrosilylierungsreaktionen auch bestens zur systematischen Untersuchung nichtklassischer Bindungsszenarien.<sup>[75]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher zunächst die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $X_t$  = H (1), F (2), Cl (3), Br (4), I (5)) und  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n$  = 1 (3), 2 (6), 3 (7)) synthetisiert und mittels Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen, bzw. IR- und NMR-Messungen detailliert untersucht. Diese Studien dienen der Identifikation geeigneter Parameter zur Charakterisierung nichtklassischer  $M \cdots \text{H-Si}$ -Wechselwirkungen dieser Verbindungen. Aus diesem Grund werden zunächst systematisch die wesentlichen strukturellen Parameter untersucht und auf Basis eines modifizierten Dewar-Chatt-Duncanson-Modells interpretiert, um den Einfluss der Variation der Silansubstituenten auf die Si-H-Bindungsaktivierung zu analysieren. Mittels der Betrachtung der IR-spektroskopischen Daten, wie der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ - und der symmetrischen und asymmetrischen  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen wird außerdem untersucht, inwiefern diese Größen Rückschlüsse auf die Elektronendichte am Manganatom und das  $\sigma$ -Donor-,  $\pi$ -Akzeptorverhalten der Hydrosilanliganden in Abhängigkeit der Silansubstituenten zulassen. Ebenso werden die NMR-spektroskopischen Daten in Bezug auf die nichtklassischen Wechselwirkungen der Verbindungen 1–7 analysiert und interpretiert. Diese Studie beinhaltet neben der detaillierten Analyse der chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -Signale der verbrückenden Protonen und der  $^{13}\text{C}$ -Signale der Carbonylliganden des Weiteren eine Betrachtung der diamagnetischen und paramagnetischen Komponenten der Abschirmungskonstanten basierend auf DFT-Rechnungen und die Korrelation der chemischen Verschiebung der Signale der Carbonylliganden mit den  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen. Ein besonderes Augenmerk gilt darüber hinaus der Größe und dem Vorzeichen der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten und deren Aussagekraft bezüglich der Si-H-Bindungsaktivierung nichtklassischer Hydrosilanmangan-Komplexe. Daher wurde, falls aufgrund der inhärenten Sondierbarkeit möglich, das Vorzeichen der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante mittels zweidimensionaler NMR-Messungen experimentell bestimmt und basierend auf DFT-Rechnungen die Beiträge wechselwirkender

Molekülorbitale (MOs) zur gesamten, experimentell beobachtbaren Kopplungskonstante untersucht. Alle experimentellen Ergebnisse werden komplementär durch die theoretischen Ergebnisse gestützt.

Als Referenz wurden die klassischen Übergangsmetallsilylhydrid-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $X_t = \text{H}$  (**9**),  $\text{F}$  (**10**),  $\text{Cl}$  (**11**)) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**11**),  $2$  (**12**),  $3$  (**13**)) synthetisiert und analog zu **1-7** charakterisiert. Zunächst werden diese Komplexe strukturell klassifiziert und gegenüber den nichtklassischen Hydrosilan-Komplexen anhand dieser Parameter abgegrenzt. Die weitere IR- und NMR-spektroskopische Analyse dient der Verifizierung der vorher gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Analyse der Si-H-Bindungsaktivierung durch den Vergleich mit einem entsprechenden Datensatz von klassischen Silylhydrid-Komplexen. Hierfür wurde das Vorzeichen der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von **9** und **10** mittels zweidimensionaler NMR-Messungen experimentell bestimmt. Auch in diesem Fall wurden alle experimentellen Daten durch DFT-Rechnungen komplettiert.

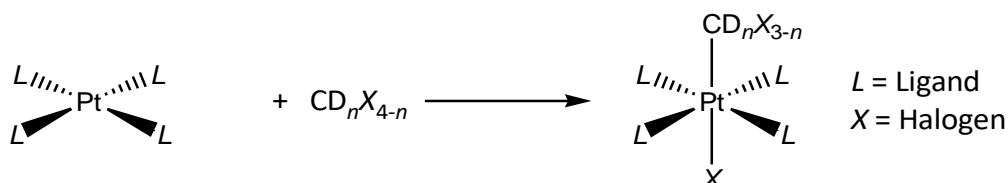


R-R = btz-*N,N*, TMEDA

L =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$

**Abbildung 1.8:** Schematische Darstellung der untersuchten  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe (btz = 2,2'-Bi-5,6-dihydro-4*H*-1,3-thiazin, TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin).

Des Weiteren ermöglichte die erfolgreiche Synthese einer Reihe von  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen mit  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -koordinierenden Chloroformliganden eine kombinierte IR-spektroskopische- und strukturelle Studie an Einkristallen (Abbildung 1.8). Diese Daten lassen eine detaillierte Analyse der C-H-Aktivierung, welche durch kovalenten  $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkungen hervorgerufen wird, und eine systematische Untersuchung des Einflusses der Ligandensphäre basierend auf einem modifizierten Dewar-Chatt-Duncanson-Modell zu. Im Hinblick auf die tatsächliche Spaltung von C-H-Bindungen wurde untersucht, ob sich die bereits im Festkörper betrachteten  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe auch in Chloroformlösungen anhand IR-spektroskopischer Experimente nachweisen lassen, um diese als mögliche Intermediate einer C-H-Spaltungsreaktion zu verifizieren. Die Bildung von  $\sigma$ -Halogenalkanplatin(II)-Komplexen in Lösung wurde auch in Bezug auf die mechanistische Untersuchung von literaturbekannten Reaktion von Pt(II)-Komplexen mit Halogenalkanen unter oxidativer Addition einer C-X-Bindung ( $X = \text{Halogen}$ , siehe Abbildung 1.9) bisher vollständig vernachlässigt. <sup>[76–98]</sup> Möglicherweise wird die Kinetik dieser Reaktionen maßgeblich von der Bildung von  $\sigma$ -Halogenalkanplatin(II)-Komplexen in Lösung beeinflusst.



**Abbildung 1.9:** Schematische Darstellung einer Reaktion von  $\text{CD}_n\text{X}_{4-n}$  mit  $\text{Pt(II)}$ -Komplexen unter oxidativer Addition einer C-X-Bindung.

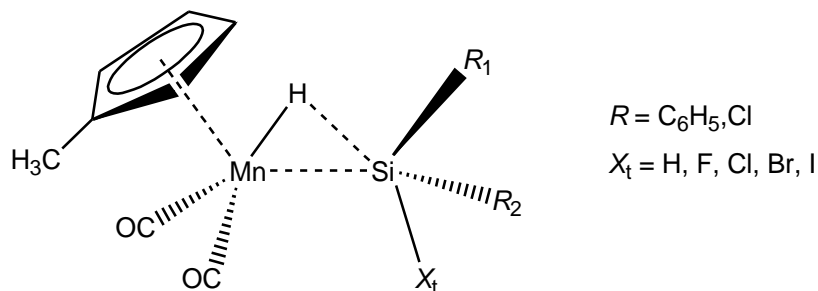
Aus diesem Grund wurde im letzten Schritt dieser Arbeit mittels NMR-spektroskopischer Studien analysiert, inwiefern die untersuchten  $\text{Pt(II)}$ -Komplexe eine Reaktivität gegenüber der Spaltung der C-H-, bzw. der C-X-Bindungen von diversen Halogenalkanen aufweisen, bzw. ob die im vorherigen Kapitel diskutierten  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe als Intermediate einer solchen Reaktion aufgefasst werden können. Neben den bereits im Festkörper untersuchten Verbindungen wurden hierbei auch die Komplexe  $[\text{Pt}(R)_2(\text{DMSO})_2]$  ( $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ; DMSO = Dimethylsulfoxid) berücksichtigt, welche in der Lage sind über dissoziative Mechanismen mit den entsprechenden Halogenkohlenwasserstoffen zu reagieren.





## 2 Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung nichtklassischer Hydrosilanmangan- und klassischer Tantalocensilylhydrid-Komplexe

Aufbauend auf den Studien zur Charakterisierung der Si-H-Bindungsaktivierung in Übergangsmetallhydrosilan-Komplexen mittels der Analyse von  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten und der Postulierung eines vereinheitlichenden Bindungskonzepts für Verbindungen mit nichtklassischen  $M\cdots(\text{H-Si-X}_t)$ -Wechselwirkungen (Abbildung 1.7), wurden im Rahmen dieser Arbeit die von Schubert *et al.* erstmals synthetisierten  $d^6$ -Mangan-Komplexe eingehend untersucht (siehe Abbildung 2.1).<sup>[66–68,75,99–103]</sup> Durch die systematische Substitution von Arylgruppen der jeweiligen Hydrosilanliganden durch elektronegative Liganden und die anschließende Charakterisierung mittels Einkristallröntgendiffraktion, als auch anhand von NMR- und IR-spektroskopischen Methoden, sollte der Einfluss des  $X_t$ -Substituenten des Silans in *trans*-Position zum verbrückenden Wasserstoffatom auf die nichtklassischen  $M\cdots(\text{H-Si-X}_t)$ -Wechselwirkungen analysiert werden.

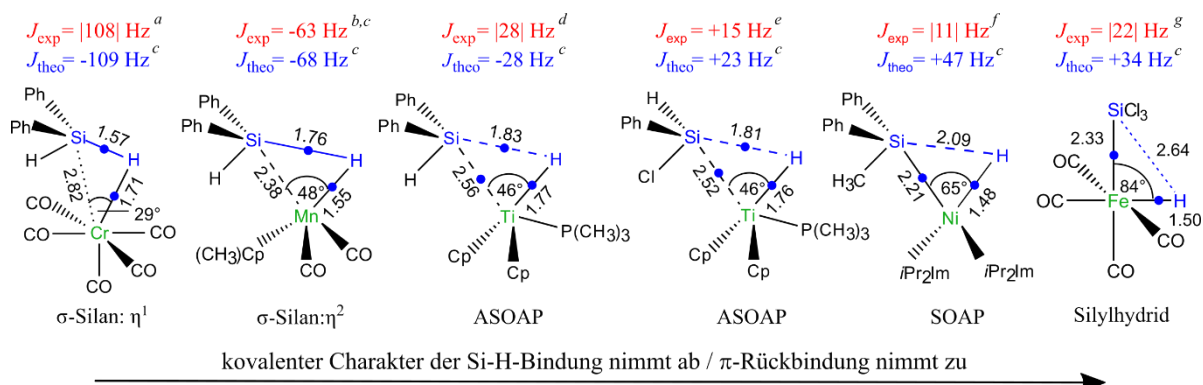


**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der untersuchten Hydrosilanmangan-Komplexe  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $X_t = \text{H}$  (**1**),  $\text{F}$  (**2**),  $\text{Cl}$  (**3**),  $\text{Br}$  (**4**),  $\text{I}$  (**5**)) und  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**3**),  $2$  (**6**),  $3$  (**7**)) mit nichtklassischen  $M\cdots(\text{H-Si-X}_t)$ -Wechselwirkungen.

Die Synthese der untersuchten Verbindungen erfolgte durch das von Jetz und Graham entwickelte Verfahren der photochemischen Carbonylabstraktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  ( $\text{R}' = \text{H, CH}_3$ ), wodurch sich zunächst die reaktive Spezies  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$  bildet.<sup>[104]</sup> In Gegenwart eines Hydrosilans erfolgt anschließend eine oxidative Addition zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiR}_3)]$  ( $\text{R}' = \text{H, CH}_3$ ;  $\text{R} = \text{H, Halogen, C}_6\text{H}_5$ ). Von Schubert *et al.* wurde dieses Konzept zunächst zur Monohalogenierung von Diphenylsilan eingesetzt, wobei das  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}'_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragment als Schutzgruppe bei der Halogenierungsreaktion diente.<sup>[102]</sup> Strukturelle Studien zeigten jedoch, dass die  $(\text{Mn}, \text{Si}, \text{H})$ -Fragmente der Zwischenprodukte  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $X_t = \text{H}$  (**1**),  $\text{F}$  (**2**),  $\text{Cl}$  (**3**),  $\text{Br}$  (**4**),  $\text{I}$  (**5**)) nichtklassische 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen (2e3z-Bindungen) aufweisen, deren nähere Untersuchung relevant für metallkatalysierte Hydrosilylierungsreaktionen sein könnte.<sup>[105–107]</sup> Daher wurden die Verbindungen **1** und **2** nicht nur durch Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente, sondern auch mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-, bzw. Photoelektronenspektroskopie charakterisiert, um die Auswirkung elektronegativer

Substituenten am Siliziumatom des Hydrosilanliganden auf die nichtklassischen  $Mn \cdots (H-Si-X_t)$ -Wechselwirkung zu untersuchen.<sup>[66,108,109]</sup> Ergänzt wurden diese Untersuchungen durch theoretische Studien von Saillard und Schubert.<sup>[110]</sup> Außerdem wurde der Einfluss der Methylierung des Cyclopentadienylliganden, bzw. der Substitution eines Carbonylliganden durch Isonitril- und Phosphinliganden analysiert.<sup>[107,111]</sup> All diese Untersuchungen lieferten im Wesentlichen folgende Erkenntnisse: Liganden mit guten Elektronendonoreigenschaften bewirken durch die Erhöhung der Elektronendichte am Metallatom eine Progression der oxidativen Addition. Gleiches gilt für Hydrosilanliganden mit elektronegativen Substituenten und entsprechend guten Elektronenakzeptoreigenschaften, wohingegen die elektronenschiebende Wirkung von Pentamethylcyclopentadienyl- im Vergleich zum Cyclopentadienylliganden nur einen relativ kleinen Effekt hervorruft. Aufbauend auf diesen Ergebnissen und den Resultaten weiterer experimenteller und auf DFT-Rechnungen basierender Studien wurde ein vereinheitlichendes Bindungskonzept für Übergangsmetallhydrosilan-Komplexe mit nichtklassischen Bindungsverhältnissen auf Grundlage eines modifizierten Dewar-Chatt-Duncanson-Modells entwickelt.<sup>[67,68,74]</sup> Die Wechselwirkung zwischen einem Hydrosilanliganden und einem Übergangsmetall-Komplex kann demnach im Wesentlichen durch die  $M \leftarrow \sigma(Si-H)$ -Donation und  $M \rightarrow \sigma^*(H-Si-X_t)$ -Rückdonation beschrieben werden.

Im Falle von schwach gebundenen Hydrosilanliganden, wie sie beispielsweise in  $\sigma$ -Komplexen zu finden sind, dominiert der Anteil der  $M \leftarrow \sigma(Si-H)$ -Donation, während das Fortschreiten der oxidativen Addition durch eine Zunahme der  $M \rightarrow \sigma^*(H-Si-X_t)$ -Rückdonation hervorgerufen wird. Basierend auf diesem Konzept lassen sich auch die experimentellen Ergebnisse problemlos interpretieren. Die Erhöhung der Elektronendichte am Manganatom, bzw. die Erhöhung der Elektronegativität des Hydrosilanliganden durch Substitution mit Halogenen begünstigt die  $M \rightarrow \sigma^*(H-Si-X_t)$ -Rückdonation was zu einer Progression der oxidativen Addition und zu einer Schwächung der Si-H-Bindung führt. Als experimentell zugängliche Größen zur Charakterisierung der  $Mn \cdots (H-Si-X_t)$ -Wechselwirkung bewährten sich vor allem der  $d(M-Si)$ -Abstand, die  $J(^{29}Si, ^1H)$ -Kopplungskonstante und die Ionisierungsenergie des Manganfragments und des Hydrosilans, nicht jedoch der  $d(Si-H)$ -Abstand, welcher über Neutronenbeugungsexperimente ermittelt wurde.<sup>[112–114]</sup>

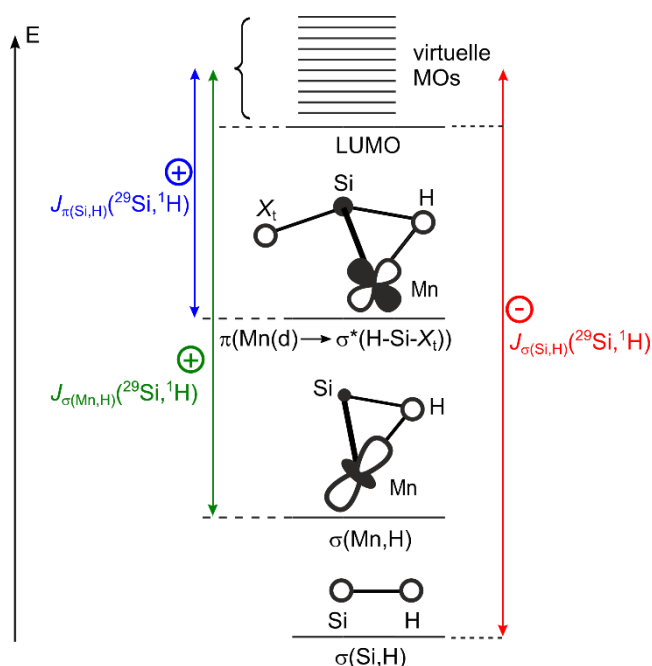


**Abbildung 2.2** (in Anlehnung an Abbildung 1 aus Ref [101]): Strukturelle Daten und Spin-Spin-Kopplungskonstanten von  $\sigma$ -Hydrosilan-Komplexen, Produkten einer symmetrischen/asymmetrischen oxidativen Addition (SOAP/ASOAP) und dem klassischen Silylhydrid. Die strukturellen Daten wurden anhand von DFT-Rechnungen ermittelt. Die experimentellen und theoretischen Werte der Spin-Spin-Kopplungskonstanten sind in rot, bzw. blau dargestellt. Bindungskritische Punkte sind als blaue gefüllte Kreise angedeutet. (a) Ref [115]; (b) Ergebnis dieser Arbeit; (c) Ref [101]; (d) Ref [116]; (e) Ref [99]; (f) Ref [69,70]; (g) Ref [117].

Abbildung 2.2 zeigt die wichtigsten experimentellen und durch DFT-Rechnungen ermittelten Parameter zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse einiger Vertreter für Hydrosilan- und Silylhydrid-Komplexe mit klassischen und nichtklassischen Bindungsszenarien. Ähnlich wie in Abbildung 1.7 sind die Verbindungen von links nach rechts mit zunehmenden Grad der oxidativen Addition angeordnet. Die Charakterisierung der Bindungsszenarien und die Einteilung in die verschiedenen Verbindungsklassen erfolgt durch die Betrachtung des Winkels am Manganatom, welcher durch die  $M$ -Si-Bindung und die  $M$ -H-Bindung eingeschlossen wird ( $\angle H,M,Si$ ), und der bindungskritischen Punkte (BCPs). Die Si-H- und  $M$ -H-Bindungen der  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ - $\sigma$ -Silan-Komplexe weisen beide BCPs auf, während zwischen den Metall- und den Siliziumatomen keine BCPs vorliegen. Die Unterscheidung zwischen diesen beiden Verbindungsklassen erfolgt anhand des relativ spitzen ( $H,M,Si$ )-Winkels für  $\eta^1$ - $\sigma$ -Silan-Komplexen, welcher für  $\eta^2$ - $\sigma$ -Silan-Komplexen bereits merklich aufweitet. ASOAP-Komplexe weisen im Vergleich zu den  $\sigma$ -Silan-Komplexen starke kovalente Wechselwirkungen zwischen dem Metall- und dem Siliziumatom auf, was sich durch einen bindungskritischen Punkt entlang des entsprechenden Bindungspfadcs bemerkbar macht. SOAP-Komplexe können mittels der bereits gespaltenen Si-H-Bindung charakterisiert werden. Im Vergleich zu den klassischen Silylhydriden besteht jedoch noch eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Silizium und dem Wasserstoffatom.

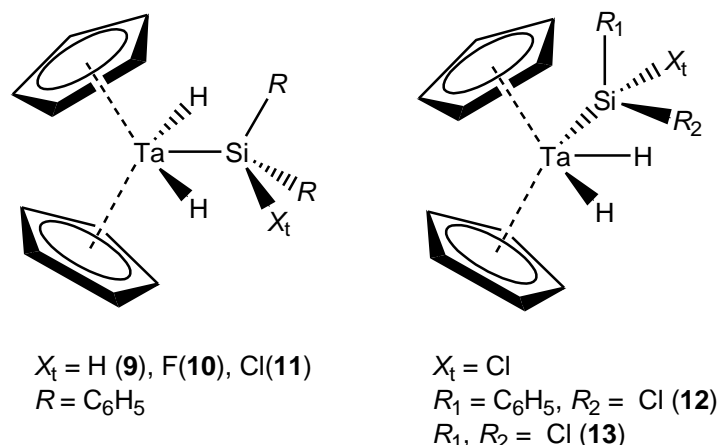
Während eine Verringerung der  $d(M-Si)$ -Abstände eindeutig für eine Progression der oxidativen Addition spricht, war lange Zeit unklar in welchem Zusammenhang die  $J(^{29}Si,^1H)$ -Kopplungskonstante mit der  $Mn\cdots(H-Si-X_t)$ -Wechselwirkung steht. Nach eingehenden Studien zur Klärung dieses Zusammenhangs wurde von Schubert *et al.* vorgeschlagen, dass  $\eta^2$ - $\sigma$ -Hydrosilan-Komplexe neben den strukturellen Kriterien auch anhand der Kopplungskonstante ( $|J(^{29}Si,^1H)| > 20$  Hz) charakterisiert werden sollten. Dieses Kriterium wird jedoch selbst von klassischen Silylhydriden wie  $[Fe(CO)_4(H)(SiCl_3)]$  (Abbildung 2.2) erfüllt und stellt somit kein eindeutiges Hilfsmittel zur Identifizierung von  $\sigma$ -Hydrosilan-Komplexen dar. Colomer *et al.* interpretierten die  $J(^{29}Si,^1H)$ -Kopplungskonstanten der 2-Elektronen-3-Zentrenbindung dieser Verbindungen als Summe einer direkten und einer geminalen Komponente:  $J(^{29}Si,^1H) = {}^1J(^{29}Si,^1H) + {}^2J(^{29}Si,M,^1H)$ . Diphenylsilan weist beispielsweise im freien Zustand eine Kopplungskonstante von  ${}^1J(^{29}Si,^1H) = -196$  Hz auf, wobei das negative Vorzeichen aus dem negativen gyromagnetischen Verhältnis von Silizium ( $\gamma = -5,32 \cdot 10^7$  rads<sup>-1</sup> T<sup>-1</sup>) und dem positiven gyromagnetischen Verhältnis von Wasserstoff ( $\gamma = +26,75 \cdot 10^7$  rads<sup>-1</sup> T<sup>-1</sup>) resultiert.<sup>[118]</sup> Durch die Koordination des Hydrosilans an ein Metallzentrum und der Ausbildung einer 2-Elektronen-3-Zentrenbindung verringert sich durch den Effekt der  $M \leftarrow \sigma(Si-H)$ -Donation und der  $M \rightarrow \sigma^*(H-Si-X_t)$ -Rückdonation der kovalente Charakter der Si-H-Bindung, während zunehmend  $M$ -H- und  $M$ -Si-Wechselwirkungen zum Tragen kommen. Bei Betrachtung der oxidativen Addition eines Hydrosilans an ein Übergangsmetallfragment als Kontinuum von Grenzstrukturen führt dieser Effekt nach Colomer *et al.* zu einer betragsmäßigen Abnahme der  ${}^1J(^{29}Si,^1H)$ -Kopplungskonstante, während die geminale  ${}^2J(^{29}Si,M,^1H)$ -Komponente, welche ein positives Vorzeichen aufweist, zunimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen würde daher die gesamte Kopplungskonstante zunehmen und könnte ab einem gewissen Grad der oxidativen Addition auch positive Werte annehmen. Ein solcher Vorzeichenwechsel wurde beispielsweise im Rahmen der Untersuchung der  $J(^{29}Si,^1H)$ -Kopplungskonstanten der Komplexe  $[(\eta^5-C_5H_4)_2Ti(P(CH_3))(HSi(CH_3)_{3-n}Cl_n)]$  ( $n = 0-3$ ) nachgewiesen.<sup>[101]</sup> Silylhydride würden daher durch die Absenz einer kovalenten Si-H-Bindung positive  $J(^{29}Si,^1H)$ -Kopplungskonstanten aufweisen. Aufgrund dessen wurde von Ignatov *et al.* vorgeschlagen, dass nur negative  $J(^{29}Si,^1H)$ -Werte eindeutig die Existenz kovalenter Si-H-Bindungen belegen. Das von Colomer *et al.* vorgeschlagene Konzept genügt zwar der Erklärung der Kopplungskonstanten der in Abbildung 2.2 gezeigten Verbindungen, jedoch ist eine Unterscheidung von  ${}^1J(^{29}Si,^1H)$ - und  ${}^2J(^{29}Si,M,^1H)$ -

Kopplungskonstanten in 2-Elektronen-3-Zentrenbindungen nach dem Fermikontaktmechanismus nicht möglich.<sup>[99]</sup>



**Abbildung 2.3** (in Anlehnung an Ref [101]): Zerlegung der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante eines nichtklassischen Hydrosilanmangan-Komplexes in  $J_\sigma(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ - und  $J_\pi(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Beiträge.

Anhand detaillierter, auf DFT-Rechnungen basierenden Analysen einzelner Beiträge von Molekülorbitalen zu den  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von nichtklassischen Hydrosilan-Komplexen, konnte schließlich von Meixner *et al.* gezeigt werden, dass negative Kopplungskonstanten, wie sie beispielsweise elektronenreiche  $d^6$ -Mangan-Komplexe aufweisen, hauptsächlich aus den Fermikontaktbeiträgen resultieren, welche durch die Wechselwirkungen des  $\sigma(\text{Si-H})$ -Orbitals mit virtuellen Orbitalen zustande kommen ( $J_{\sigma(\text{Si,H})}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ , siehe Abbildung 2.3).<sup>[101]</sup> Verbindungen mit negativen  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten weisen demnach durch die Besetzung des  $\sigma(\text{Si-H})$ -Orbitals Si-H-Bindungen kovalenten Charakters auf und sind in Abbildung 2.2 eher zu Beginn der oxidativen Addition einzuordnen, während positive Kopplungskonstanten durch die Beiträge der Wechselwirkung des  $M(d) \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ - und des  $\sigma(M,H)$ -Orbitals mit virtuellen Orbitalen ( $J_{\pi(\text{Si,H})}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ ,  $J_{\sigma(M,H)}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ ) zustande kommen. Aufgrund der Besetzung des  $\text{Mn}(d) \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitals, welche eine Si-H-Aktivierung hervorruft, ist die oxidative Addition der Si-H-Bindung an das Metallzentrum in diesen Komplexen wesentlich weiter vorgeschritten. Da die  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante also hauptsächlich aus Beiträgen von Molekülorbitalen resultieren, welche bei der  $M \leftarrow \sigma(\text{Si-H})$ -Donation und der  $M \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation involviert sind, lässt die  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante unter Berücksichtigung des Vorzeichens eindeutige Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in Hydrosilan-Komplexen und den Grad der oxidativen Addition zu.<sup>[101]</sup>



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der Tantalocensilyldihydrid-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $X_t = \text{H}$  (**9**),  $\text{F}$  (**10**),  $\text{Cl}$  (**11**)) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**11**),  $2$  (**12**),  $3$  (**13**)).

Um dieses Konzept experimentell zu bestätigen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Übergangsmetall-Komplexe mit nichtklassischen  $\text{Mn}\cdots(\text{H-Si-X}_t)$ -Wechselwirkungen systematisch untersucht, um den Zusammenhang zwischen den  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten und den Ergebnissen der strukturellen und spektroskopischen Studien zu verifizieren. Zur Analyse von  $\sigma$ -Hydrosilan-Komplexen in einem frühen Stadium der oxidativen Addition wurde die Reihe  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $X_t = \text{H}$  (**1**),  $\text{F}$  (**2**),  $\text{Cl}$  (**3**),  $\text{Br}$  (**4**),  $\text{I}$  (**5**)), bzw.  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**3**),  $2$  (**6**),  $3$  (**7**)) synthetisiert, um die Auswirkungen der Substitution des terminalen Hydridoliganden von **1** durch Halogene, bzw. der Substitution der Phenylliganden von **3** durch Chlor zu untersuchen (siehe Abbildung 2.1). Im Folgenden wird gezeigt, dass das Vorhandensein eines bindungskritischen Punkts zwischen dem Mangan- und dem Siliziumatom in **1-7** abhängig von der Koordinationsumgebung des Siliziumatoms ist. Diese Verbindungen können dementsprechend, je nach Absenz oder Existenz der Mn-Si-Bindung, als  $\eta^2(\text{Si-H})\text{Mn}$ - oder als ASOAP-Komplexe klassifiziert werden. Als Vertreter von Komplexen mit fortgeschrittener oxidativer Addition wurden des Weiteren ausgehend von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_3]$  (**8**) die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $X_t = \text{H}$  (**9**),  $\text{F}$  (**10**),  $\text{Cl}$  (**11**)) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**11**),  $2$  (**12**),  $3$  (**13**)) synthetisiert und charakterisiert (siehe Abbildung 2.4).

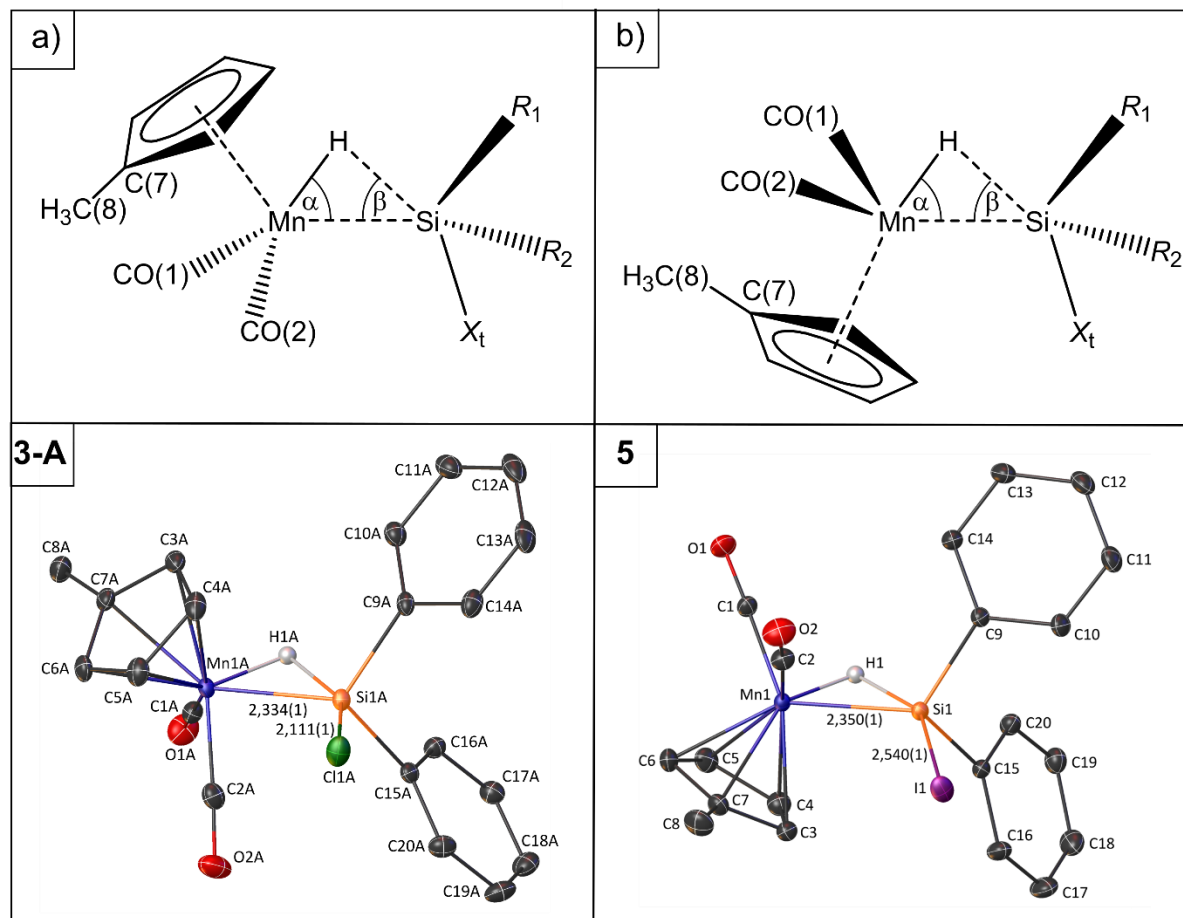
## 2.1 Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung der Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung nichtklassischer Hydrosilanmangan-Komplexe

Die untersuchten Verbindungen **1**, **2**, **4** und **5** wurden nach der literaturbekannten Anleitung von Schubert *et al.* synthetisiert.<sup>[66,102,107]</sup> Hierbei wurde die bereits erwähnte Methode der photochemischen Carbonylabstraktion von  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  zu  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]$  in einer *n*-Hexanlösung angewandt. Mit Diphenylsilan reagiert  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]$  zu dem Hydrosilan-Komplex  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiH}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  (**1**). Durch Zugabe von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}][\text{BF}_4]$ ,  $\text{I}_2$  oder  $\text{Br}_2$  zu Lösungen von **1** in *n*-Hexan können die entsprechenden Halogenhydrosilan-Verbindungen  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $\text{X}_t = \text{F}$  (**2**),  $\text{Br}$  (**4**),  $\text{I}$  (**5**)) synthetisiert werden. Die Chlorhydrosilan-Komplexe  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**3**),  $2$  (**6**),  $3$  (**7**)) wurden nach einer modifizierten Anleitung von Jetz und Graham hergestellt.<sup>[104]</sup> Auch hier wird im ersten Schritt durch photochemische Carbonylabstraktion die reaktive Spezies  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]$  erzeugt, welche anschließend mit dem entsprechenden Chlorhydrosilan umgesetzt wird. Von Jetz und Graham wurde diese Synthesen ebenfalls in *n*-Hexanlösungen durchgeführt, was jedoch eine „*beträchtliche Zersetzung*“ hervorrief.<sup>[104]</sup> Um dieses Problem zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit bei der Herstellung der Verbindungen **3**, **6** und **7** der von Handwerker *et al.* beschriebene Effekt der Lösungsmittelstabilisierung von  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]$  durch THF nutzbar gemacht. Durch die Verwendung von THF als Lösungsmittel bei der photochemischen Abstraktion stabilisiert dieses durch die Bildung von  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2] \cdot \text{THF}$  die Dicarboxylspezies, wodurch eine Zersetzung verhindert werden kann. Die detaillierte Beschreibungen aller im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Synthesen, inklusive der grundlegenden Daten zur Charakterisierung mittels Elementaranalyse, bzw. NMR- und IR-spektroskopischer Methoden sind unter Kapitel 6.1 zu finden. Die entsprechenden Informationen zu den Hydrosilanmanganverbindungen sind dem Kapitel 6.1.1 zu entnehmen.

### 2.1.1 Strukturelle Studien

Die strukturellen Parameter der Verbindungen **1** und **2** wurden bereits durch verschiedene Arbeitsgruppen mittels Röntgendiffraktion und Neutronenbeugung an Einkristallen ermittelt und wurden daher im Rahmen dieser Arbeit als gesichert betrachtet und nicht nochmals bestimmt.<sup>[67,68,107,109]</sup> Die durch Röntgenbeugung ermittelten Wasserstoffpositionen sind als fehlerbehaftet zu betrachten, da hierbei die Positionen der Atome durch Elektronendichtemaxima lokalisiert werden. Im Falle von polaren Si-H-Bindungen befindet sich dieses Maximum jedoch nicht am Kernort des H-Atoms sondern verschoben in Richtung des Bindungspartners, da das einzige Elektron des Wasserstoffs an der Bindung beteiligt ist.<sup>[119]</sup> Im Gegensatz zu harter Röntgenstrahlung werden Neutronen direkt an den Nukleonen gebeugt, was eine präzise Lokalisierung der Wasserstoffatome ermöglicht. Da die Positionen der verbrückenden Wasserstoffatome in den Verbindungen **1-7** relevant für die strukturelle Untersuchung dieser Komplexe sind, wurde in der folgenden Diskussion der Einkristallstrukturen von **1** und **2** auf die bereits publizierten Ergebnisse der Neutronenbeugungsstudien zurückgegriffen. Verbindung **7** wird ebenfalls anhand des bereits publizierten Strukturmodells von Schubert *et al.* diskutiert.<sup>[120]</sup> Die Einkristallstrukturen der Verbindungen **3-6** wurden mittels Röntgendiffraktion bei  $T = 100(2)$  K bestimmt. Die experimentellen Details, sowie die kristallographischen Daten und Parameter (Tabellen 6.2 und 6.3), Darstellungen der

## 2.1 Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung der Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung nichtklassischer Hydrosilanmangan-Komplexe



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der Hydrosilanmangan-Komplexe mit Kennzeichnung der in Tabelle 2.1 gegebenen Winkel und Nummerierung der Kohlenstoffatome in Klammern. Die untersuchten Verbindungen weisen im Festkörper, bezogen auf die Koordinationsumgebung des Manganatoms, zwei unterschiedliche Konfigurationsisomere a) und b) auf. Die Verbindungen **1-4** und **7** kristallisieren in der Konfiguration a), während **5** und **6** in der Konfiguration b) vorliegen. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts sind des Weiteren beispielhaft die Strukturmodelle von  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $\text{X}_t = \text{Cl}$  (**3-A**), Konfigurationsisomerie a);  $\text{X}_t = \text{I}$  (**5**), Konfigurationsisomerie b)) gezeigt.

Strukturmodelle (Abbildungen 6.14-6.17), fraktionelle Koordinaten, sowie die entsprechenden isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter (Tabellen 6.4-6.11) sind dem Kapitel 6.2.1 zu entnehmen.

Die Strukturen der Verbindungen **1**, **3**, **4** und **7** wurden in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (#14, ITC, Zellwahl 1) verfeinert, während **2** in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (#14, ITC, Zellwahl 2) verfeinert wurde. Diese beiden Raumgruppentypen können durch Transformationsmatrizen ineinander überführt werden und unterscheiden sich lediglich in der Wahl der Richtung der Gleitspiegelung senkrecht zur monoklinen Achse. Nach Konvention wird die Richtung so gewählt, dass der  $\beta$ -Winkel möglichst nahe bei  $90^\circ$  liegt. Die Verbindungen **5** und **6** liegen im orthorhombischen Kristallsystem in den Raumgruppentypen  $Pna2_1$ , bzw.  $P2_12_12_1$  vor. Im Gegensatz zu den restlichen in diesem Kapitel untersuchten Komplexen weisen die Kristallstrukturen der Verbindungen **3** und **4** zwei unabhängige Moleküle in der Einheitszelle auf, welche im Folgenden durch die Nomenklatur **3-A** und **3-B**, bzw. **4-A** und **4-B** unterschieden werden (siehe Kapitel 6.2.1: Abbildungen 6.14 und 6.15). Worin die strukturellen Unterschiede dieser Moleküle bestehen wird in der folgenden Diskussion ausführlich dargelegt. Die Nummerierung aller Atome ist dem Kapitel 6.2.1 zu entnehmen.

Die Strukturen der Verbindungen **1-7** weisen eine pseudo-tetraedrische Koordinationsumgebung des Manganatoms durch den ( $\eta^5$ -CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-Liganden, die beiden Carbonylliganden und den Hydrosilanliganden auf (Abbildung 2.5). Die an das Siliziumatom gebundenen Wasserstoffatome der jeweiligen Hydrosilanliganden nehmen eine verbrückende Position zwischen dem Mangan- und dem Siliziumatom ein. Der X<sub>t</sub>-Substituent am Siliziumatom (X<sub>t</sub> = H (**1**), F (**2**), Cl (**3**, **6**, **7**), Br (**4**), I (**5**)) liegt annähernd in der durch Mangan, Silizium und dem verbrückenden Wasserstoffatom aufgespannten Ebene. Im Vergleich zu **1-4** und **7** (Konfigurationsisomerie a)) zeigen die Strukturen von **5** und **6**, unter Voraussetzung einer unveränderten Orientierung des [Mn(HSiX<sub>t</sub>R<sub>2</sub>)]-Fragments, eine an der (Mn,H,Si)-Ebene gespiegelte Koordination des ( $\eta^5$ -CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-Liganden und der Carbonylliganden an das Manganatom (Konfigurationsisomerie b)). Abgesehen von diesen Merkmalen fällt auf den ersten Blick vor allem die unterschiedliche Orientierung der Methylgruppe des Methylcyclopentadienylliganden auf. Während in **1**, **2** und **5-7** die C7-C8-Bindung bei Blickrichtung entlang der Flächennormalen des Cyclopentadienylrings ungefähr in Richtung der Mn-C2-Bindung zeigt, ist die C7-C8-Bindung in **3-A** und **4-A** in Richtung der Mn-C1- und in **3-B** und **4-B** in Richtung der Mn-H-Bindung orientiert (siehe Kapitel 6.2.1: Abbildungen 6.14-6.16).<sup>[67,68,107,109]</sup> Ein systematischer Einfluss der unterschiedlichen Orientierungen der Methylgruppe auf die 2e3z-Bindung des (Mn,Si,H)-Fragments wurde nicht gefunden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Schubert *et al.*, wonach selbst eine zusätzliche Substitution der Wasserstoffatome des Cyclopentadienylliganden durch Methylgruppen eine eher durch sterische als durch elektronische Effekte hervorgerufene, minimale Auswirkung auf die Bindungsverhältnisse des (Mn,H,Si)-Fragments hat, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass in den untersuchten Verbindungen die Orientierung der Methylgruppe am Cyclopentadienylliganden keinen oder nur einen untergeordneten Einfluss auf den Grad der oxidativen Addition ausübt.<sup>[107]</sup>

In der folgenden Diskussion wird daher die Auswirkung der Substitution des terminalen Wasserstoffs in **1** durch Halogene in [ $(\eta^5$ -CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiX<sub>t</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)] (X<sub>t</sub> = H (**1**), F (**2**), Cl (**3**), Br (**4**), I (**5**)) und der Einfluss der zunehmenden Chlorsubstitution in [ $(\eta^5$ -CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>(HSiCl<sub>n</sub>Ph<sub>3-n</sub>)] (n = 1 (**3**), 2 (**6**), 3 (**7**)) anhand der Atomabstände und Winkel des (Mn,H,Si)-Fragments (Tabelle 2.1) analysiert. Da nur für **1** und **2** verlässliche Werte für die d(Si-H)- und d(Mn-H)-Abstände und die entsprechenden Winkel vorliegen, wurden für die weitere Analyse komplementär zu den experimentellen Strukturmodellen von **1-7** auch die theoretischen Werte durch DFT-Rechnungen bestimmt. Diese DFT-Rechnungen wurde von Herrn Priv. Doz. Dr. Georg Eickerling mit dem Programm ADF 2016 unter Verwendung des PBE0-Funktional und dem in ADF implementierten TZ2P-Basissatzes durchgeführt.<sup>[121-126]</sup> Für die Verbindungen **3** und **4** wurden jeweils Geometrieoptimierungen mit den experimentell ermittelten Startgeometrien von **3-A** und **3-B**, bzw. **4-A** und **4-B** durchgeführt. Die Geometrien der Konformationsisomere konvergierten in beiden Fällen zum selben Minimum der Potentialhyperfläche. Die entsprechenden Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Die Komplexe **1-7** weisen verglichen mit freien Hydrosilanen ( $d(\text{Si-H}) = 1,48 \pm 3 \text{ \AA}$ )<sup>[127]</sup> allesamt elongierte Si-H-Abstände auf, welche jedoch signifikant kürzer sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien  $r_w$  von Silizium und Wasserstoff ( $r_w(\text{Si}) + r_w(\text{H}) \approx 3,3 \text{ \AA}$ ).<sup>[128]</sup>

Die Werte der d(Si-H)- und d(Mn-H)-Abstände für **1** und **2** zeigen eine geringfügige Diskrepanz zwischen den experimentellen und theoretischen Daten. Die berechneten Si-H-Bindungslängen sind mit  $d(\text{Si-H})_{\text{theo}} = 1,756 \text{ \AA}$  (**1**);  $1,774 \text{ \AA}$  (**2**) um etwa  $0,05 \text{ \AA}$ , bzw.  $0,03 \text{ \AA}$  kürzer als die experimentell mittels Neutronenbeugung ermittelten Werte  $d(\text{Si-H})_{\text{exp}} = 1,806(12) \text{ \AA}$  (**1**);  $1,801(5) \text{ \AA}$  (**2**). Anhand der berechneten Daten lässt sich erkennen, dass sich die  $d(\text{Si-H})_{\text{theo}}$ -Abstände von **2-6** durch die Substitution des Hydrosilanliganden kaum ändern. Lediglich **1** weist im Vergleich hierzu mit



## 2.1 Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung der Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung nichtklassischer Hydrosilanmangan-Komplexe

Verbindung	1	2	3-A	3-B	4-A	4-B	5	6	7
$d(\text{Mn-Si})_{\text{exp}} [\text{\AA}]$	2,391(12) <sup>a</sup>	2,351(6) <sup>b</sup>	2,334(1)	2,354(1)	2,335(1)	2,356(1)	2,350(1)	2,295(1)	2,254(1) <sup>c</sup>
$d(\text{Mn-Si})_{\text{theo}} [\text{\AA}]$	2,385	2,346	2,357		2,357		2,358	2,320	2,287
$d(\text{Si-H})_{\text{exp}} [\text{\AA}]$	1,806(12) <sup>a</sup>	1,801(5) <sup>b</sup>							
$d(\text{Si-H})_{\text{theo}} [\text{\AA}]$	1,756	1,774	1,781		1,778		1,780	1,785	1,791
$d(\text{Mn-H})_{\text{exp}} [\text{\AA}]$	1,575(14) <sup>a</sup>	1,570(6) <sup>b</sup>							
$d(\text{Mn-H})_{\text{theo}} [\text{\AA}]$	1,553	1,551	1,547		1,547		1,542	1,538	1,535
$d(\text{Si-X}_t)_{\text{exp}} [\text{\AA}]$	1,501(11) <sup>a</sup>	1,635(3) <sup>b</sup>	2,126(1)	2,111(1)	2,303(1)	2,286(1)	2,540(1)	2,100(1)	2,069(1) <sup>c</sup>
$d(\text{Si-X}_t)_{\text{theo}} [\text{\AA}]$	1,498	1,630	2,115		2,293		2,536	2,096	2,079
$\alpha_{\text{exp}} [^\circ]$	49,1(5) <sup>a</sup>	49,9(2) <sup>b</sup>							
$\alpha_{\text{theo}} [^\circ]$	47,4	49,1	49,1		49,0		49,0	50,3	51,4
$\beta_{\text{exp}} [^\circ]$	41,2(4) <sup>a</sup>	41,9(2) <sup>b</sup>							
$\beta_{\text{theo}} [^\circ]$	40,6	41,4	41,0		41,0		40,8	41,5	42,1
Verbindung	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	HSiFPh <sub>2</sub>	HSiClPh <sub>2</sub>		HSiBrPh <sub>2</sub>		HSiIPh <sub>2</sub>	HSiCl <sub>2</sub> Ph	HSiCl <sub>3</sub>
%s(Si)	3,65	12,44	12,66		12,96		12,68	19,46	24,47
%p(Si)	33,00	38,04	40,64		39,56		38,07	36,21	27,60
%d(Si)	2,98	3,02	2,54		2,26		1,80	2,86	3,45
%Si	39,63	53,50	55,56		54,78		52,55	58,53	55,52

**Tabelle 2.1:** Experimentelle und berechnete Atomabstände und Winkel der (Mn,H,Si)-Fragmente der Verbindungen **1-7**, sowie die durch DFT-Rechnungen ermittelten Werte der %s(Si)-, %p(Si)-, %d(Si)-Anteile und der %Si-Charaktere der  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitale (LUMOs) der freien Hydrosilane. Im Festkörper weisen die Kristallpackungen von **3** und **4** zwei unabhängige Moleküle auf, welche, entsprechend der im Kapitel 6.2.1 zu findenden Strukturmodelle, als **3-A/3-B**, bzw. **4-A/4-B** bezeichnet wurden. <sup>a</sup>Ermittelt durch Neutronenbeugung (siehe Ref [68]), <sup>b</sup>Ermittelt durch Neutronenbeugung (siehe Ref [67]), <sup>c</sup>Ermittelt durch Röntgenbeugung (siehe Ref [120]).

$d(\text{Si-H})_{\text{theo}} = 1,756 \text{ \AA}$  einen etwas kürzeren und **7** mit  $d(\text{Si-H})_{\text{theo}} = 1,791 \text{ \AA}$  einen geringfügig elongierten  $d(\text{Si-H})$ -Abstand auf. Die relativ ähnlichen  $d(\text{Si-H})$ -Abstände von **1-7** in Tabelle 2.1 lassen also keine genauere Interpretation zu. Die berechneten  $d(\text{Mn-H})$ -Abstände der Verbindungen **1-7** bleiben trotz variierender Silansubstitution relativ konstant. Auch in diesem Fall sind die durch DFT-Rechnungen ermittelten Werte mit  $d(\text{Mn-H})_{\text{theo}} = 1,553 \text{ \AA}$  (**1**);  $1,551 \text{ \AA}$  (**2**) um etwa  $0,02 \text{ \AA}$  kürzer als die experimentellen Bindungsabstände von  $d(\text{Mn-H})_{\text{exp}} = 1,575(14) \text{ \AA}$  (**1**);  $1,570(6) \text{ \AA}$  (**2**). Die geringe Sensitivität der  $d(\text{Si-H})$ - und  $d(\text{Mn-H})$ -Abstände gegenüber der Substitution des Silanliganden stimmt mit den publizierten Beobachtungen überein und ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Mn-H-Bindung in den vorliegenden Systemen beinahe vollständig ausgebildet ist.<sup>[99–101,107,112,120,129,130]</sup> Durch die große Aufweitung der Si-H-Bindung wird bereits eine starke Wechselwirkung zwischen den Atomorbitalen des Silizium, bzw. des Wasserstoffatoms mit den Mn(d)-Orbitalen ermöglicht, wodurch die  $d(\text{Si-H})$ -Abstände in **1-7** von der Art des X<sub>t</sub>-Substituenten nahezu unbeeinträchtigt bleiben.<sup>[69]</sup>

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Größen weisen die  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände der untersuchten Verbindungen deutlichere Unterschiede auf, welche als Parameter zur Bestimmung des Fortschritts der oxidativen Addition des Hydrosilans an das  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragment verstanden werden können. Da für die  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände sowohl verlässliche experimentelle, als auch theoretische Daten vorliegen werden im Folgenden die berechneten Werte in eckigen Klammern angegeben. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die experimentellen und berechneten  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände in **1-5** eine gute

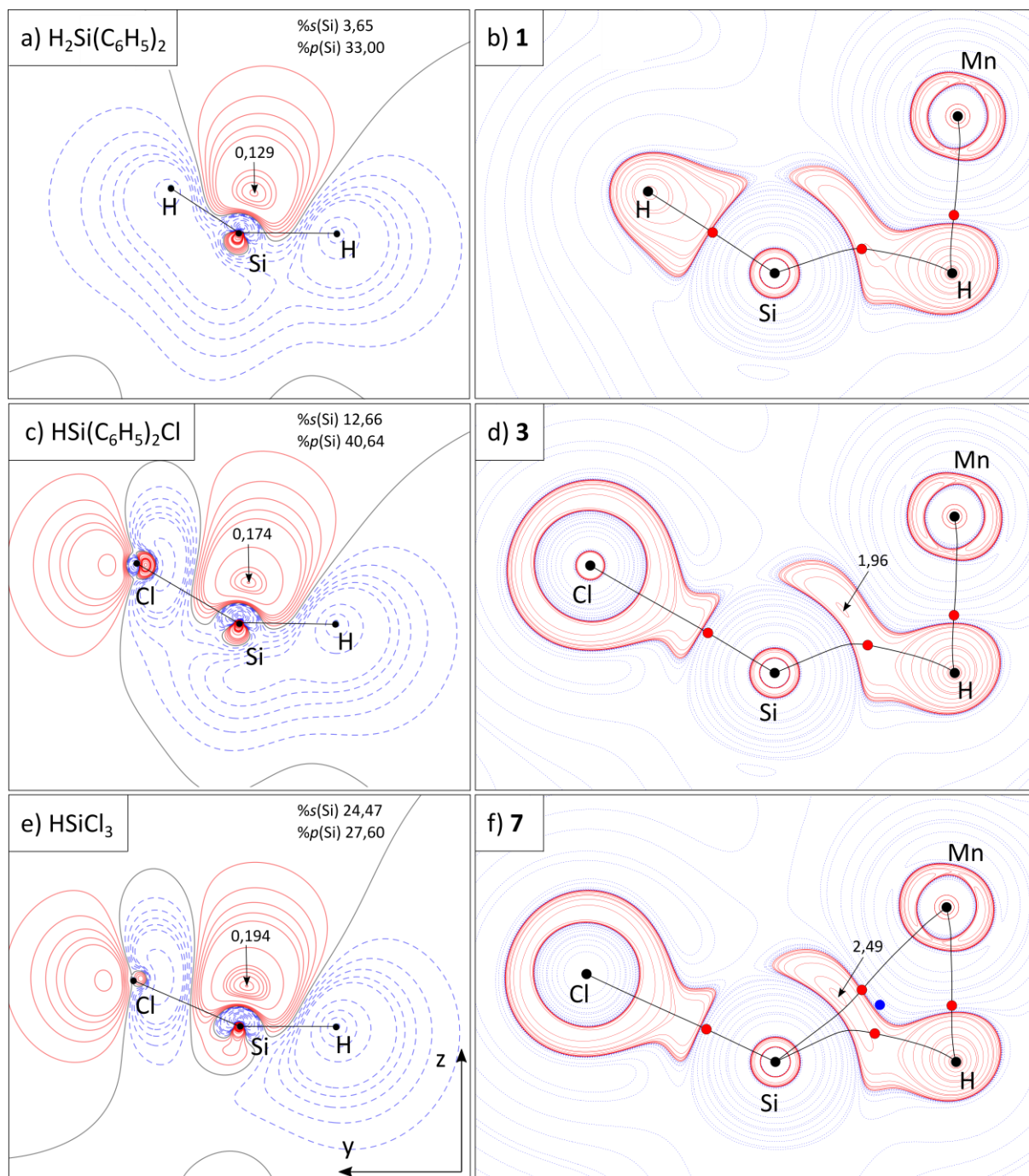
Übereinstimmung zeigen, während die theoretischen Werte von **6** und **7** um 0,025 Å, bzw. 0,033 Å größer sind als die durch Röntgendiffraktion ermittelten Bindungslängen. In der folgenden Diskussion werden ausschließlich die experimentell bestimmten  $d(\text{Mn-Si})$ -Bindungslängen von **6** und **7** berücksichtigt. Wie bereits erwähnt, beruht die Bildung der 4e4z-Bindung in den vorliegenden Komplexen auf dem Prinzip der  $\text{Mn} \leftarrow \sigma(\text{Si-H})$ -Donation und  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation, wobei eine stärkere Rückdonation ein Fortschritt der oxidativen Addition bedingt. Gemäß der bisherigen Erkenntnisse bewirken elektronegative Siliziumsubstituenten  $\text{X}_t$  aufgrund ihrer hohen Elektronenaffinität eine stärkere  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation und daher auch eine Progression der oxidativen Addition.<sup>[68,74,101,107]</sup>

Beobachten lässt sich dieser Effekt beim Vergleich der strukturellen Daten von **1** und **2**. Eine Substitution des terminalen Siliziumhydridliganden in **1** durch Fluor führt zu einer Abnahme des  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstands von 2,391(12) [2,385] Å auf 2,351(6) [2,346] Å. Ebenso nehmen die  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände durch die Substitution der Phenylgruppen in **3** durch Chlor in der Reihe  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**3**), 2 (**6**), 3 (**7**)) ab ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,334(1)/2,354(1)$  [2,357] Å (**3**) > 2,295(1) [2,320] Å (**6**) > 2,254(1) [2,287] Å (**7**)) ab.

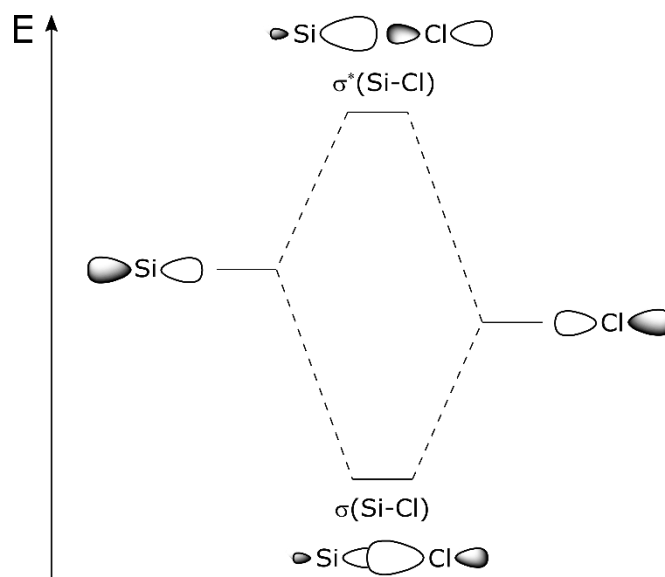
Zum besseren Verständnis dieses Sachverhalts trägt eine detailliertere Betrachtung der an der Wechselwirkung beteiligten Molekülorbitale bei. Um diese Orbitale näher definieren zu können muss zunächst ein Koordinatensystem gewählt werden. Im Folgenden wird die von Meixner *et al.* definierte Orientierung des Mangan-Komplexes im kartesischen Koordinatensystem verwendet.<sup>[101]</sup> Das Manganatom sitzt demnach im Ursprung des Koordinatensystems und das (Mn,H,Si)-Fragment definiert die (y,z)-Ebene, während die z-Achse auf den Mittelpunkt der Si-H-Bindung dieses Fragments gerichtet ist. Anhand dieser Orientierung lässt sich die  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation als Wechselwirkung zwischen dem  $3d_{yz}$ -Orbital des Manganfragments und dem antibindenden  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbital beschreiben. Elektronegative Siliziumsubstituenten  $\text{X}_t$  bewirken aufgrund ihrer hohen Elektronenaffinität eine stärkere  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation, was zu einer Vergrößerung des  $d(\text{Si-H})$ -Abstands gegenüber den freien Hydrosilanliganden führt. Dieser Effekt kann mithilfe der Ergebnisse der DFT-Rechnungen und anschließender Betrachtung der Isokonturplots der  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitale nachvollzogen werden.<sup>[101]</sup> Diese Analyse wurde stellvertretend an den drei Komplexen **1**, **3** und **7** durchgeführt. **1** und **7** repräsentieren die Komplexe mit den längsten, bzw. kürzesten  $d(\text{Mn-Si})$ -Abständen, während **3** als Referenz für Verbindungen zwischen diesen beiden Extrema ausgewählt wurde. Um die Auswirkung elektronegativer Siliziumsubstituenten auf die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen näher zu analysieren, wurden die strukturellen Parameter der entsprechenden Hydrosilanliganden nach der Geometrieoptimierung der Verbindungen **1**, **3** und **7** durch sogenannte Constraints auf die ermittelten Werte festgelegt.

Abbildung 2.6 zeigt unter anderem die Isokonturplots der  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitale (LUMOs) der freien Hydrosilanliganden. Ein Vergleich der Abbildungen 2.6 a) und c) zeigt deutlich, dass die Substitution eines Wasserstoffatoms des Diphenylsilans durch Chlor eine höhere Ladungsdichtekonzentration und Polarisation des  $\text{sp}^x$ -hybridisierten Orbitallappens des  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitals in z-Richtung hervorruft. Diese Kontraktion und Polarisation äußert sich in einer stärkeren Wechselwirkung zu potentiellen Bindungspartnern in z-Richtung, wie sie in den Verbindungen **1**, **3** und **7** in Form des  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragments vorliegen. Da die  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitale maßgeblich an der  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation und folglich auch an der oxidativen Addition des Silanliganden an das Manganfragment beteiligt sind, führt dieser Effekt zu einer Abnahme des  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstands von **3** ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,334(1)/2,354(1)$  [2,357] Å) gegenüber **1** ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,391(12)$  [2,385] Å).

## 2.1 Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung der Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung nichtklassischer Hydrosilanmangan-Komplexe



Der Grund hierfür lässt sich anhand einfacher Überlegung bezüglich der MO-Theorie anschaulich darstellen. Abbildung 2.7 zeigt das MO-Diagramm einer kovalenten Si-Cl-Bindung, welche durch die Linearkombination der  $3p_x$ -Orbitale von Silizium und Chlor zustande kommt:



**Abbildung 2.7:** MO-Diagramm einer Si-Cl-Bindung.

Aufgrund der größeren Elektronegativität von Chlor im Vergleich zu Silizium wird die Si-Cl-Bindung polarisiert, so dass das Chloratom einen größeren Anteil der Elektronendichte im bindenden  $\sigma(\text{Si-Cl})$ -Orbital erhält.<sup>[131]</sup> Bezogen auf die Linearkombinationen

$$\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r = c_{Si}(3p_x)\chi_{Si}(3p_x) \pm c_{Cl}(3p_x)\chi_{Cl}(3p_x) \quad (2.1)$$

bedeutet dies, dass der entsprechende Koeffizient  $c_{Cl}(3p_x)$  für das bindende  $\sigma(\text{Si-Cl})$ -Orbital größer ist als  $c_{Si}(3p_x)$ . Aus der Bedingung, dass die Summe der Quadrate der Koeffizienten für ein Atom gleich eins sein muss, folgt eine inverse Situation hinsichtlich des antibindenden  $\sigma^*(\text{Si-Cl})$ -Orbitals. In diesem Fall ist der Koeffizient  $c_{Si}(3p_x)$  größer als  $c_{Cl}(3p_x)$ . In anderen Worten ausgedrückt dominiert im  $\sigma^*(\text{Si-Cl})$ -Orbital der %Si-Charakter, während im  $\sigma(\text{Si-Cl})$ -Orbital der %Cl-Charakter überwiegt.<sup>[131]</sup>

Vergleichbar stellt sich die Situation für die Mangan-Komplexe **1** und **3** dar. Elektronegative Substituenten bewirken eine Zunahme des %Si-Charakters des  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_i)$ -Orbitals der freien Liganden (%Si = 39,63 ( $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ); 55,56 ( $\text{HSiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ )).<sup>[68,74]</sup> Aus diesem Grund führt die Substitution des H-Atoms in *trans*-Position zum verbrückenden Wasserstoffatom von **1** durch Chlor zu einer stärkeren  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_i)$ -Rückdonation und zu einer Verkürzung des  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstands. Die Kontraktion und Polarisation des  $\text{sp}^x$ -hybridisierten Orbitallappens des  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_i)$ -Orbitals in Abbildung 2.6 kommt letztendlich durch die Einflussnahme der Siliziumliganden auf die Koeffizienten der Linearkombination der beteiligten Orbitale zustande und spiegelt die Erhöhung des %Si-Charakters des  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_i)$ -Orbitals wider.

Anhand der  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -Isokonturplots der Verbindungen **1** (Abbildung 2.6 b)) und **3** (Abbildung 2.6 d)) lässt sich dieser Trend ebenfalls nachvollziehen. Während der  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -Isokonturplot von **1**

keine bindende Ladungskonzentration entlang der Mangan-Silizium-Bindung aufweist, bildet sich durch die Chlorsubstitution ein lokales Maximum von  $1,96 \text{ e}/\text{\AA}^5$  für Verbindung **3** aus. Beide Komplexe weisen keinen Bindungspfad zwischen diesen beiden Atomen auf.

Ein Vergleich der Abbildung 2.6 c) und e) lässt erkennen, dass die Substitution der Phenylliganden der Verbindung **3** durch Chlor ebenfalls eine Erhöhung der Ladungsdichtekonzentration, bzw. Polarisierung des  $\text{sp}^x$ -hybridisierten Orbitallappens des  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitals am Siliziumatom bewirkt. Dementsprechend erhöht sich auch die bindende Ladungskonzentration zwischen dem Mangan- und dem Siliziumatom in Verbindung **7** auf  $2,49 \text{ e}/\text{\AA}^5$  (Abbildung 2.6 f)), was sich durch eine Verringerung des  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstands auf  $2,254(1) [2,287] \text{ \AA}$  bemerkbar macht. Während die Elektronendichtekarte von **1** und **3** über keine Charakteristika einer Mn-Si-Bindung verfügen, führt die Chlorsubstitution in **7** zu einer Progression der oxidativen Addition, wodurch die Mn-Si-Bindung ausgebildet wird. Aufgrund dessen kommt es zu einem Ringschluss, weshalb die Elektronendichtekarte von **7** alle drei Bindungen des  $(\text{Mn,H,Si})$ -Fragments samt ringkritischen Punkt aufweist. Angesichts der geringen strukturellen Unterschiede zu **1** und **3** scheint sich die Mn-Si-Wechselwirkung in einem frühen Stadium der Ausbildung der Mn-Si-Bindung zu befinden. Daher kann **7** als asymmetrisches oxidatives Additionsprodukt beschrieben werden, während sich die Verbindungen **1** und **3** aufgrund der strukturellen Befunde als  $\sigma$ -Komplexe mit koordinierenden  $\eta^2(\text{Si-H})\text{Mn}$ -Einheiten einordnen lassen.

Eine Betrachtung von Tabelle 2.1 zeigt jedoch, dass sich die Kontraktion und Polarisierung des  $\text{sp}^x$ -hybridisierten Orbitallappens des  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitals von  $\text{HSiCl}_3$  verglichen mit  $\text{HSiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  nicht mittels einer durch die Chlorsubstitution der Phenylliganden hervorgerufene Zunahme des %Si-Charakters (%Si = 55,56 ( $\text{HSiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ); 55,52 ( $\text{HSiCl}_3$ )) erklären lässt. Daher wurde zudem der Einfluss elektronegativer Substituenten auf die  $\text{sp}^x$ -Hybridisierung am Siliziumatom untersucht. Die Methode der Fragmentmolekülorbitale (FMO) wurde zwar zur näheren Untersuchung der  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitale eingesetzt, für die systematische Analyse der  $\text{sp}^x$ -Hybridisierung von bestimmten Bindungen ist diese jedoch ungeeignet, da hierfür häufig eine Vielzahl von Mehrzentrenorbitalen zu berücksichtigen ist. Aus diesem Grund wurde eine NBO-Analyse (Natural Bond Orbital-Analyse) an den freien Hydrosilanen in den Geometrien, wie sie in den Verbindungen **1-7** zu finden sind, als auch an den geometrieoptimierten Hydrosilanen durchgeführt. Eine NBO-Analyse an den Komplexen **1-7** führte leider zu keinem verwertbaren Ergebnis, da sich in diesen Fällen aufgrund des hohen Delokalisierungsgrades der Elektronen keine repräsentativen NBOs der Mangan-Silizium- und der Silizium-Wasserstoff-Bindungen konstruieren lassen. Die Interpretationen von nichtklassischen Wechselwirkungen von Hydrosilan-, bzw. Silylhydrid-Komplexen einiger Studien zu dieser Thematik beruhen auf der Bentschen Regel, welche besagt, dass sich  $p$ -Charakter in Hybridorbitalen konzentriert, welche in Richtung elektronegativer Substituenten zeigen.<sup>[132–137]</sup> Diese Annahme basiert auf den frühen  $^1\text{H}$ -NMR-Studien von Muller und Pritchard, welche somit zeigen konnten, dass die Beträge der  $^1J(\text{C,H})$ -Kopplungskonstanten in der Serie  $\text{HCH}_{3-n}\text{Cl}_n$  ( $n = 0-3$ ) näherungsweise proportional zum %s(C)-Charakter des an der C-H-Bindung beteiligten Hybridorbitals ist.<sup>[138,139]</sup> Später wurde diese Annahme von Ebsworth und Turner zur Interpretation der  $^1J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Hydrosilane  $\text{HSiH}_{3-n}\text{X}_n$  ( $n = 0-3$ ;  $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$ ) aufgegriffen.<sup>[140]</sup> Mittels der Daten in Tabelle 2.2 kann nun der tatsächliche Einfluss der Siliziumsubstituenten auf die Hybridisierung anhand der %s(Si)- und %p(Si)-Beiträge zu den Hybridorbitalen der Si-H-Bindung analysiert werden, wobei die Werte der Hydrosilane in der Komplexgeometrie durch Angabe in geschweiften Klammern kenntlich gemacht werden. Eine Gegenüberstellung der Werte aus Tabelle 2.2 zeigt eindeutig, dass die Bentsche Regel, bzw. die Annahme, dass sich die Hybridisierung der NBOs der Si-H-Bindungen lediglich anhand der Elektronegativität der restlichen Siliziumsubstituenten erklären lässt, in diesem Fall ihre Gültigkeit

## 2.1 Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung der Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung nichtklassischer Hydrosilanmangan-Komplexe

		H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	HSiFPh <sub>2</sub>	HSiClPh <sub>2</sub>	HSiBrPh <sub>2</sub>	HSiIPh <sub>2</sub>	HSiCl <sub>2</sub> Ph	HSiCl <sub>3</sub>
%s(Si) <sup>a</sup>	Si-H	23,98	27,04	25,99	26,04	26,06	28,73	31,95
%p(Si) <sup>a</sup>		75,17	71,72	73,05	73,06	73,09	70,18	66,94
%s(Si) <sup>b</sup>	Si-H	22,46	24,43	24,34	24,52	24,85	27,81	32,34
%p(Si) <sup>b</sup>		76,85	74,50	74,89	74,76	74,52	71,33	66,76
%s(Si) <sup>a</sup>	Si-X <sub>t</sub>	23,99	16,73	18,21	17,77	17,44	20,27	22,39
%p(Si) <sup>a</sup>		75,20	81,00	80,18	80,85	81,23	77,46	75,37

**Tabelle 2.2:** %s- und %p- Beiträge der NBOs der Si-H- und Si-X<sub>t</sub>-Bindungen der freien Hydrosilane. <sup>a</sup>In diesem Fall wurde im Vorfeld der NBO-Analyse eine Geometrieoptimierung der freien Hydrosilanliganden durchgeführt. <sup>b</sup>Für diese NBO-Analyse wurden die fixierten Strukturparameter der Silanfragmente der Verbindungen **1-7** verwendet.

verliert. Zwar entsprechen die %s(Si)-Werte der NBOs der Si-H-Bindung von H<sub>2</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (%s(Si) = 23,98 {22,46}), HSiF(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (%s(Si) = 27,04 {24,43}) und HSiCl(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (%s(Si) = 25,66 {24,34}) nach der Geometrieoptimierung dem aufgrund der Elektronegativität der Substituenten ( $\chi$  = 2,20 (H); 3,98 (F); 3,16 (Cl) nach Pauling<sup>[141]</sup>) zu erwartenden Trend, jedoch ist zu beobachten, dass die Hybridisierung der Si-H-Bindungen der Silane in der Komplexgeometrie von der Substitution von Fluor durch Chlor nahezu unbeeinflusst bleibt. Ähnlich verhält es sich mit den *mono*-Halogensilanen HSiBr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (%s(Si) = 26,04 {24,52};  $\chi$ (Br) = 2,96) und HSiI(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (%s(Si) = 26,06 {24,85};  $\chi$ (I) = 2,66). Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Alabugin *et al.*, die mittels kombinierter DFT-Rechnungen und NBO-Analysen an einer Vielzahl von Verbindungen des Typs H<sub>n</sub>X-YH<sub>m</sub> ( $n, m$  = 0-3) nachweisen konnten, dass der %s(X)-Charakter nicht nur von der Elektronegativität des Substituenten Y, sondern auch von dessen Kovalenzradius, bzw. der Größe der involvierten Y-Orbitale abhängt.<sup>[142,143]</sup> Demnach konzentriert sich %p-Charakter nicht nur in Hybridorbitalen, welche in Richtung elektronegativer Substituenten zeigen, sondern auch in Orbitalen, welche an der Bindung zu Atomen mit großen kovalenten Radien beteiligt sind. Somit lassen sich die nahezu konstanten %s(Si)-Werte der *mono*-Halogensilane durch eine Kompensation des Einflusses der Elektronegativität der Halogensubstituenten auf die Hybridisierung der NBOs der Si-H-Bindung durch den steigenden kovalenten Radius der Halogenatome erklären. Erst durch die weitere Substitution der Phenylliganden in **3** durch Chloroliganden steigt auch der %s(Si)-Charakter der Hybridorbitale der Si-H-Bindung der jeweiligen Hydrosilane HSiCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (%s(Si) = 28,73 {27,81}) und HSiCl<sub>3</sub> (%s(Si) = 31,95 {32,34}). Abzüglich eines geringen %d(Si)-Beitrags verhalten sich die %p(Si)-Werte komplementär (%p = 75,17 {76,85} (H<sub>2</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>); 71,72 {74,50} (HSiF(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>); 73,05 {74,89} (HSiCl(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>); 73,06 {74,76} (HSiBr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>); 73,09 {74,52} (HSiI(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>); 70,18 {71,33} (HSiCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)); 66,94 {66,76} (HSiCl<sub>3</sub>)).

Im Kontext des Einflusses der Siliziumsubstituenten auf die Hybridisierung der NBOs der Si-H-Bindungen der freien Liganden können nun auch die übrigen Trends der d(Mn-Si)-Abstände der Verbindungen **1-7** verstanden werden. Die bereits angesprochene signifikante Verringerung des d(Mn-Si)-Abstands in der Reihe **3** → **6** → **7** ist demnach auf den steigenden %s(Si)-Charakter der Mangan-Silizium-Bindung zurückzuführen. Dadurch erhöht sich auch der %s(Si)-Charakter des  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitals, was mit einer Erhöhung der Ladungsdichtekonzentration, bzw. Polarisierung des sp<sup>x</sup>-hybridisierten Orbitallappens des LUMOs und aufgrund dessen mit einer stärkeren Mn →  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation einhergeht (siehe Abbildung 2.6). Infolge der relativ starken Mn-Si-Wechselwirkung weist **7** den kürzesten d(Mn-Si)-Abstand auf, der bisher in einem metallorganischen Komplex gemessen wurde.<sup>[62,120]</sup> Zu beobachten ist außerdem, dass sich die Verringerung des Silizium-Chlor-Abstands in dieser Reihe ( $d(\text{Si-Cl})$  = 2,126(1)/2,111(1) [2,115] Å (**3**); 2,100(1) [2,096] Å (**6**); 2,069(1) [2,079] Å (**7**)) durch einen Anstieg des %s(Si)-Charakters der Si-Cl-Bindung der freien

Hydrosilane  $\text{HSiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ( $\%s(\text{Si}) = 18,21$ ),  $\text{HSiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$  ( $\%s(\text{Si}) = 20,27$ ) und  $\text{HSiCl}_3$  ( $\%s(\text{Si}) = 22,39$ ) bereits erklären lässt. Entsprechend der Bentschen Regel führt die zunehmende Anzahl der elektronegativen und um  $\%p(\text{Si})$ -Charakter konkurrierenden Chlorsubstituenten in der Reihe **3**  $\rightarrow$  **6**  $\rightarrow$  **7** zu einer stetigen Abnahme des  $\%p(\text{Si})$ -Charakters und letztendlich zur beobachteten Zunahme des  $\%s(\text{Si})$ -Charakters der Si-Cl-Bindung.

Die Auswirkung der  $sp^*(\text{Si})$ -Hybridisierung wird zudem durch einen Vergleich der Strukturmodelle der Verbindungen **1** und **2** ersichtlich. Die NBO-Analyse der freien Hydrosilane zeigt, dass der  $\%s(\text{Si})$ -Charakter der Mn-Si-Bindung im Falle einer oxidativen Addition der Si-H-Bindung des Hydrosilans an das Manganfragment zunimmt, falls das Wasserstoffatom des Diphenylsilanliganden durch Fluor substituiert wird. Des Weiteren ist anhand einer Gegenüberstellung der in Tabelle 2.1 aufgelisteten Orbitalbeiträge zum LUMO der freien Silane erkennbar, dass der  $\%s(\text{Si})$ -Charakter ( $\%s(\text{Si}) = 3,65$  ( $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ );  $12,44$  ( $\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ )) und der gesamte  $\%Si$ -Charakter des  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitals ( $\%Si = 39,63$  ( $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ );  $53,50$  ( $\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ )) deutlich zunehmen. **2** weist daher verglichen mit **1** eine stärkere  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation auf, was in der bereits erwähnten Verringerung des  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstands von **2** ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,351(6)$  [2,346] Å) verglichen mit **1** ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,391(12)$  [2,385] Å) resultiert.

Entsprechend der Argumentation, dass Hydrosilanliganden mit starkem Elektronenakzeptorverhalten die Elektronendichte am Siliziumatom erniedrigen und dementsprechend die  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation begünstigen, wäre für die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $\text{X}_t = \text{F}$  (**2**),  $\text{Cl}$  (**3**),  $\text{Br}$  (**4**),  $\text{I}$  (**5**)) aufgrund der sinkenden Elektronegativität der  $\text{X}_t$ -Substituenten in der Reihe  $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  eine Regression der oxidativen Addition und infolgedessen ein Zunahme der  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände zu erwarten. Unter Vernachlässigung der  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände der Moleküle **3-A** und **4-A**, welche im Folgenden noch diskutiert werden, bleiben die  $d(\text{Mn-Si})$ -Bindungslängen jedoch annähernd konstant ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,351(6)$  [2,346] Å (**2**);  $2,354(1)$  [2,357] Å (**3-B**);  $2,356(1)$  [2,357] Å (**4-B**);  $2,350(1)$  [2,358] Å (**5**)). Der Grund für diese zunächst unerwartete Beobachtung wird durch die Betrachtung des Einflusses der  $\text{X}_t$ -Substituenten auf die Hybridisierung der NBOs der freien Hydrosilanliganden in der Komplexgeometrie verständlich (Tabelle 2.2). Trotz der Abnahme der Elektronegativität des  $\text{X}_t$ -Substituenten in der Reihe **2**  $\rightarrow$  **3**  $\rightarrow$  **4**  $\rightarrow$  **5** bleibt der  $\%s(\text{Si})$ -Charakter der Mn-Si-Bindung ebenfalls nahezu unverändert. Des Weiteren zeigen auch die Ergebnisse der MO-Analyse (Tabelle 2.1), dass sich der  $\%Si$ -Charakter der  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitale der freien Liganden ( $\%Si = 53,50$  ( $\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ );  $55,56$  ( $\text{HSiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ );  $54,78$  ( $\text{HSiBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ );  $52,55$  ( $\text{HSiI}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ )) nur marginal ändert, was auf ein vergleichbares Elektronenakzeptorverhalten der entsprechenden Hydrosilanliganden hindeutet. Da die Hybridisierung am Siliziumatom durch die  $\text{X}_t$ -Substituenten in der Reihe **2**  $\rightarrow$  **3**  $\rightarrow$  **4**  $\rightarrow$  **5** kaum beeinflusst wird, ist es nicht verwunderlich, dass auch die  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände nur geringfügige Differenzen aufweisen.

Aufgrund der relativ konstanten  $d(\text{Si-H})$ - und  $d(\text{Mn-H})$ -Abstände in **1-7** hängen die Bindungswinkel  $\alpha$  und  $\beta$  (siehe Abbildung 2.6) hauptsächlich von den  $d(\text{Mn-Si})$ -Abständen ab (siehe Tabelle 2.1). Daher ist eine Zunahme der Bindungswinkel  $\alpha$  und  $\beta$  eine logische Konsequenz der Verringerung der  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände infolge einer stärkeren  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation. Allerdings ist die Änderung der berechneten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Werte, welche durch die unterschiedliche Substitution des Silanliganden hervorgerufen wird, nur sehr gering und häufig in der Größenordnung der Standardabweichung der experimentellen Werte (Tabelle 2.1), weshalb die Verringerung des  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstands als verlässlichstes strukturelles Merkmal für eine stärkere  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation Bestand hat.

Die Verbindungen **3** und **4** liegen im Festkörper isotyp vor und weisen jeweils zwei unabhängige Moleküle auf. Diese unterscheiden sich packungsbedingt in der Orientierung der Cyclopentadienyl-, bzw. Phenylringe, welche wiederum die lokale Geometrie der  $(\text{Mn}, \text{H}, \text{Si}, \text{X}_t)$ -Fragmente geringfügig

beeinflusst. Eine Betrachtung der in Tabelle 2.1 aufgeführten Bindungslängen zeigt, dass die Atomabstände und Winkelbeträge der (Mn,H,Si)-Fragmente nahezu identisch sind. Allerdings sind die  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände der Moleküle **3-A** ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,334(1) \text{ \AA}$ ) und **4-A** ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,335(1) \text{ \AA}$ ) um etwa  $0,02 \text{ \AA}$  kürzer als die entsprechenden Abstände der Moleküle **3-B** ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,354(1) \text{ \AA}$ ) und **4-B** ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,356(1) \text{ \AA}$ ) (Abbildungen 6.14 und 6.15). Die Erklärung hierfür ist womöglich auf die geringfügig unterschiedlichen Position des Cl/Br-Atoms relativ zum (Mn,H,Si)-Fragment in **3-A**, bzw. **4-A** verglichen mit **3-B** und **4-B** zurückzuführen. Die beiden Moleküle der Verbindung **3** weisen beispielsweise unterschiedliche Winkel zwischen den Si-Cl-Bindungsvektoren und der (Mn,H,Si)-Ebene auf. Dieser Winkel beträgt  $8,3(9)^\circ$  in **3-A** und  $10,8(9)^\circ$  in **3-B**. Daher befindet sich das Cl1-Atom in **3-A** etwas näher an der Ebene, welche durch das (Mn,H,Si)-Fragment aufgespannt wird, als in **3-B**. Folglich ist der -I-Effekt des Chloridoliganden in **3-A** im Vergleich zu **3-B** stärker ausgeprägt und bewirkt eine stärkere  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation, welche eine Verkürzung des  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstands in **3-A** verglichen mit **3-B** bewirkt. Des Weiteren bewirkt die stärkere  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation in **3-A** aufgrund der Besetzung dieses antibindenden Orbitals eine stärkere Elongierung der Si-Cl-Bindung ( $d(\text{Si-Cl}) = 2,126(1) \text{ \AA}$  (**3-A**);  $2,111(1) \text{ \AA}$  (**3-B**)) in Einklang mit dem oben postulierten Bindungsmodell. In der Reihe **3**  $\rightarrow$  **6**  $\rightarrow$  **7** hingegen überwiegt jedoch anscheinend der Effekt durch Zunahme des %s(Si)-Charakters der Si-Cl-Bindung, was sich durch eine Verkürzung des  $d(\text{Si-Cl})$ -Abstands durch zusätzliche Chlorsubstitution des Silanliganden bemerkbar macht.

Die leicht unterschiedlichen Positionen der jeweiligen *trans*-Substituenten in **3-A/3-B** und **4-A/4-B** sind wie eingangs beschrieben vermutlich auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen. Eine Analyse der Hirshfeld-Oberflächen (siehe Kapitel 6.2.4) von **3-A/3-B** unter Verwendung des Programms *Crystal Explorer* zeigte zwar keinen nennenswerten sterischen Einfluss auf die Cl1-Atome durch intermolekulare Effekte, jedoch weisen die Moleküle deutliche Unterschiede in den sterischen intramolekularen Wechselwirkungen auf.<sup>[144–148]</sup> Wie bereits erwähnt, ist in **3-A** bei Blickrichtung entlang der Flächennormalen des Cyclopentadienylrings die Methylgruppe in Richtung der Mn-C1-Bindung orientiert, während diese in **3-B** in Richtung der Mn-H-Bindung deutet. Zudem ist sowohl der über C9-, als auch der über C15 an das Siliziumatom gebundene Phenylring in **3-A** verglichen mit den entsprechenden Phenylringen in **3-B** um  $35^\circ$ , bzw.  $23^\circ$  verkippt. Die unterschiedlichen Winkel zwischen dem Si-Cl-Bindungsvektor und der (Mn,H,Si)-Ebene in **3-A/3-B** sind vermutlich auf intramolekulare sterische Wechselwirkungen der  $\text{X}_t$ -Substituenten mit den Wasserstoffatomen der Phenylringe in *ortho*-Position zurückzuführen. Aufgrund der Isotypie der Strukturen von **3** und **4** sind die beschriebenen Beobachtungen und Schlussfolgerungen auch auf die bromierte Verbindung übertragbar. In diesem Fall betragen die Winkel zwischen den Si-Br-Bindungsvektoren und der (Mn,H,Si)-Ebene  $7,3(10)^\circ$  in **4-A** und  $10,6(9)^\circ$  in **4-B**. Die  $d(\text{Si-Br})$ -Abstände betragen  $2,303(1) \text{ \AA}$  für **4-A** und  $2,286(1) \text{ \AA}$  für **4-B**.

Zusammenfassend gilt, dass anhand der Analyse der Strukturen der Verbindungen **1-7** folgende Aussagen getroffen werden können: (i) Die Strukturen der vorliegenden Verbindungen lassen sich anhand des bereits beschriebenen erweiterten Dewar-Chatt-Duncanson-Modells interpretieren, was dessen Tragfähigkeit unterstützt. Eine Progression der oxidativen Addition ist demnach gleichbedeutend mit einer Erhöhung der  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation. (ii) Der Grad der oxidativen Addition lässt sich strukturell bevorzugt anhand der  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände abschätzen, während  $d(\text{Si-H})$ - und  $d(\text{Mn-H})$ -Abstände, sowie die Bindungswinkel des (Mn,H,Si)-Fragments lediglich eine schwache Abhängigkeit hinsichtlich der  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation aufweisen, da die oxidative Addition im Falle dieser Bindung nahezu vollständig vollzogen ist. (iii) Der Grad der oxidativen Addition ist dagegen abhängig vom %Si-Charakter des  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbital der freien Hydrosilanliganden, bzw. von der Ladungskonzentration und der Polarisierung des  $\text{sp}^x$ -hybridisierten Si-Orbitallappens dieses Orbitals. Ausschlaggebend ist deshalb der Einfluss der  $\text{X}_t$ -Substituenten auf die %Si-Hybridisierung, bzw. den



%s(Si)-Charakter der an der Mangan-Silizium-Bindung beteiligten Hybridorbitale. Entscheidend ist hierbei die Ausbildung einer Ladungskonzentration am Siliziumatom in Richtung der Mn-Si-Bindung. Diese Ladungskonzentration ist zum einen abhängig von der Elektronegativität der  $X_t$ -Substituenten, zum anderen jedoch auch von deren Polarisierbarkeit. Ein Fortschritt der oxidativen Addition wird demnach durch eine Erhöhung der Elektronegativität des  $X_t$ -Substituenten hervorgerufen.  $X_t$ -Substituenten mit kleinen kovalenten Radien wirken diesem Trend entgegen, wodurch es letztendlich in der Reihe **2** ( $X_t = F$ )  $\rightarrow$  **3** ( $X_t = Cl$ )  $\rightarrow$  **4** ( $X_t = Br$ )  $\rightarrow$  **5** ( $X_t = I$ ) zu einer Nivellierung dieser beiden Effekte kommt. Die weitere Substitution des Hydrosilanfragments durch elektronegative Liganden führt ebenfalls zu einer Progression der oxidativen Addition. Daher liefert die detaillierte Betrachtung der Strukturen der Verbindungen **1-7** einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der nichtklassischen Wechselwirkungen in diesen Komplexen und gibt Aufschluss über die Kontrollparameter der Übergangsmetall-katalysierten Si-H-Bindungsaktivierung.

## 2.1.2 IR-spektroskopische Studien

Neben den strukturellen Studien durch Einkristallröntgendiffraktionsexperimenten wurden die Verbindungen **1-6** auch anhand IR-spektroskopischer Methoden, sowohl im kristallinen Zustand, als auch in Tetrachlorethenlösung charakterisiert. Alle Details zur Durchführung dieser Messungen sind unter 6.1.2.2 beschrieben. Für Verbindung **7** wurden im Falle der IR-Daten Literaturwerte herangezogen.<sup>[149]</sup>

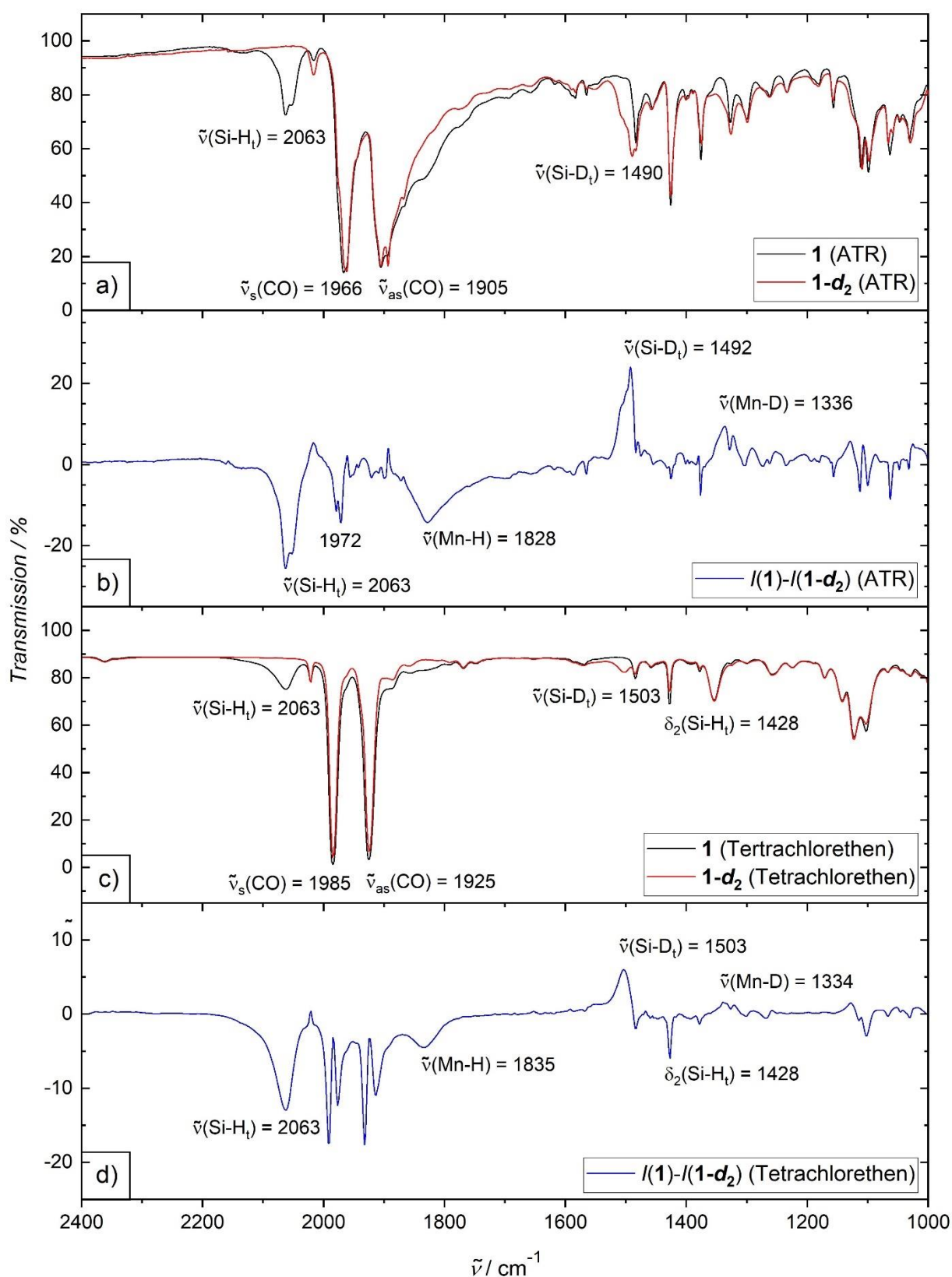
Da die Position der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Bande einen direkten Rückschluss auf die Mn-H-Bindungsstärke zulässt, stellt diese Bande theoretisch einen der wichtigsten Parameter zur Analyse der Bindungsverhältnisse in den vorliegenden Mangan-Komplexen dar. Um diesen Sachverhalt näher zu erläutern wird im Folgenden zunächst auf einige Grundlagen der IR-Spektroskopie eingegangen. Die durch Infrarotstrahlung induzierte Schwingung einer Bindung kann vereinfacht durch das Modell eines klassischen harmonischen Oszillators beschrieben werden. Demnach stellen die Atome Punktmassen ( $m_1, m_2$ ) dar, welche durch eine Feder mit der Federkonstante  $k$  verbunden sind. Nach dem Hookschen Gesetz kann mit dieser Vereinfachung die Frequenz der Schwingung einer Bindung wie folgt berechnet werden:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.2)$$

$\mu$  bezeichnet hierbei die reduzierte Masse der beteiligten Atome. Unter der Annahme einer konstanten reduzierten Masse stellt Gleichung (2.2) somit einen Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz und der Federkonstante dar. Überträgt man dieses vereinfachte Konzept auf reale Moleküle wird die rückstellende Kraft bei einer Schwingung nun nicht mehr durch eine Feder, sondern durch eine chemische Bindung hervorgerufen. Die Federkonstante  $k$  in Gleichung (2.2) ist demnach umso größer, je stärker die Bindung zwischen den beiden Atomen ist.

Eine Verschiebung der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$  Bande im IR-Spektrum der Verbindungen **1-7** zu höherer Energie, bzw. höherer Wellenzahl (Blauverschiebung) bezogen auf die Bandenposition einer Referenz impliziert demnach eine Zunahme der Bindungsstärke, was als direktes Indiz für ein fortgeschrittenes Stadium entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition interpretiert werden könnte. Aufgrund der Relevanz dieser Bande für die Analyse der Bindungsverhältnisse, wurde durch Isotopenmarkierung des verbrückenden und des terminalen Wasserstoffatoms des Diphenylsilanfragments in **1** auch die Verbindung **1-d<sub>2</sub>** hergestellt, um die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ - und  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D})$ -Banden eindeutig zu identifizieren.

Abbildung 2.8 a) zeigt die IR(ATR)-Spektren von **1** und **1-d<sub>2</sub>**. Während das Spektrum von **1** eine deutliche Absorption bei 2063 cm<sup>-1</sup> aufweist, ist diese im Spektrum von **1-d<sub>2</sub>** nicht vorhanden. Die Bande kann somit eindeutig der  $\tilde{\nu}(\text{Si-H}_t)$ -Schwingung zugeordnet werden. Außerdem weisen beide Spektren, wie erwartet, starke Absorptionen durch die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Carbonylgruppen bei 1966 cm<sup>-1</sup>, bzw. 1905 cm<sup>-1</sup> auf. Jedoch zeigt die  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO})$ -Bande im Spektrum von **1** im Vergleich zu **1-d<sub>2</sub>** eine ausgeprägtere Schulter über einen relativ großen Bereich von 1650-1885 cm<sup>-1</sup>. Die zugrundeliegende Absorption kann auf die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Schwingung zurückgeführt werden.<sup>[150]</sup> Aufgrund der Überlagerung mit der asymmetrischen Valenzschwingung der Carbonylbande kann in Abbildung 2.8 a) allerdings kein Maximum dieser Bande lokalisiert werden. Erst



**Abbildung 2.8:** IR-Spektren von **1** (schwarz) und **1-d<sub>2</sub>** (rot) gemessen durch a) IR(ATR)-Messungen an kristallinen Proben und c) Transmissionsmessungen in Lösung in Tetrachlorethen im Bereich 2400-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Die Blauen Kurven stellen die Differenz der Spektren von **1** (schwarz) und **1-d<sub>2</sub>** (rot) im b) kristallinen Zustand und d) in Lösung dar.

durch die Bildung der Differenz der beiden Spektren, welche in Abbildung 2.8 b) gezeigt ist, kann unter der Annahme, dass die Absorptionen der Carbonylgruppen für die Proben **1** und **1-d<sub>2</sub>** nahezu identisch sind, der störende Effekt der Überlagerung eliminiert werden. Die Kurve in Abbildung 2.8 b) erlaubt somit die Zuordnung der Wellenzahl von 1828 cm<sup>-1</sup> zur Bande der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Schwingung. Die ungewöhnlich große Bandenbreite ist vermutlich auf den verbrückenden Charakter des Wasserstoffatoms zurückzuführen.<sup>[150]</sup>

Das Auftreten einer Differenzbande bei 1972 cm<sup>-1</sup> zeigt, dass die Annahme der identischen Absorption der Carbonylbanden der beiden Proben nicht gänzlich erfüllt ist. Jedoch ist aufgrund der relativ geringen Unterschiede beider Spektren die Bestimmung der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Bande mittels Differenzmethoden möglich.

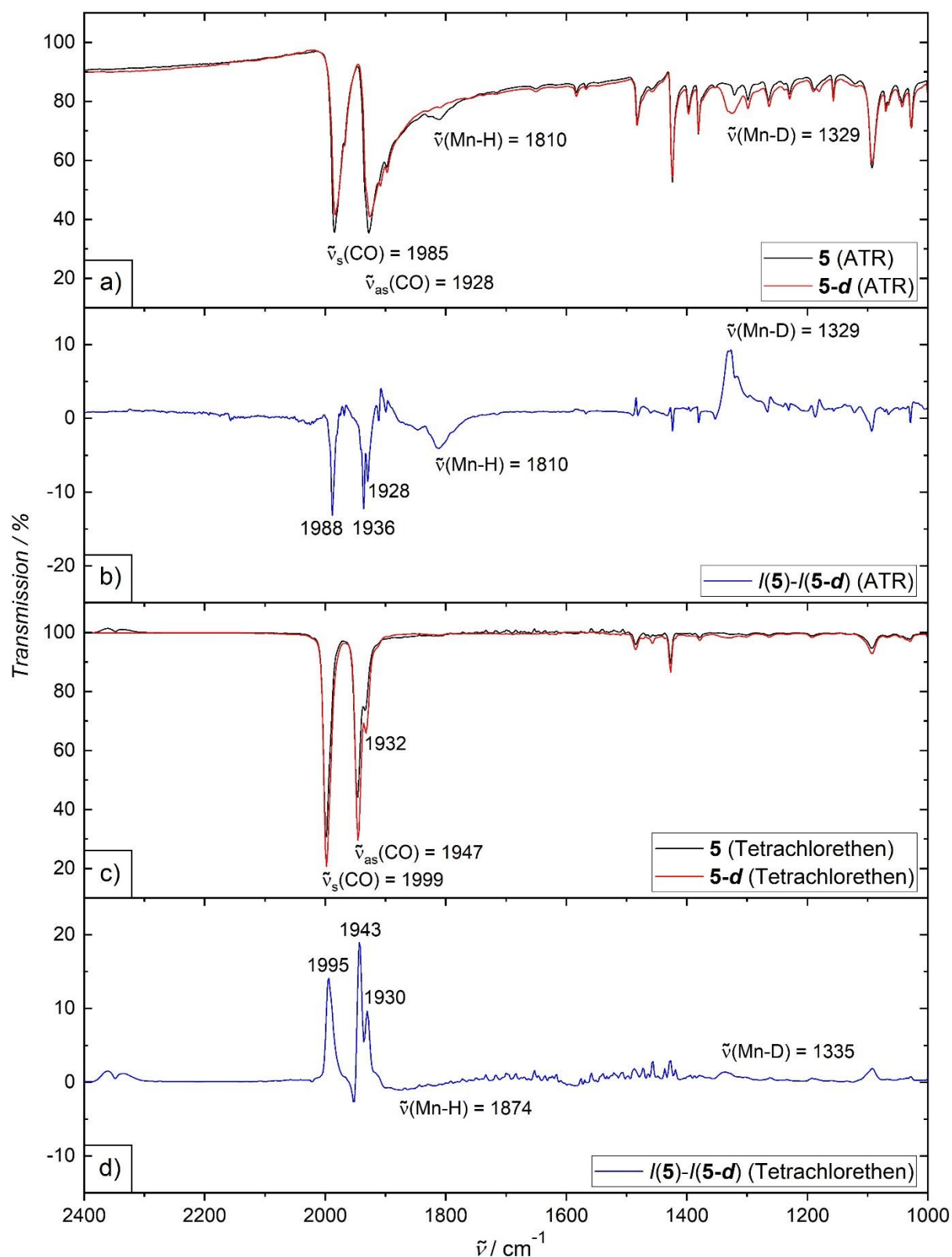
Die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D})$ - und  $\tilde{\nu}(\text{Si-D}_t)$ -Schwingungen sind in Abbildung 2.8 a) durch eine erhöhte Absorption im Spektrum von **1-d<sub>2</sub>** bei ca. 1490 cm<sup>-1</sup> und 1340 cm<sup>-1</sup> verglichen mit **1** erkennbar. Die Bildung der Differenz der beiden Spektren ( $I(\mathbf{1})/I(\mathbf{1-d_2})$ ) ergibt für diese Banden in Abbildung 2.8 b) positive Werte der Transmission mit Maxima bei  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D}_t) = 1492 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D}) = 1336 \text{ cm}^{-1}$ . Für die Bestimmung des Maximums der Absorption der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D})$ -Schwingung wurde diese Bande mit einer Lorentz-Funktion angepasst. Gleichung (2.2) erlaubt unter der Annahme der Gültigkeit des Modells der durch eine Feder verbundenen Massen und einer vom Wasserstoffisotop unabhängigen Kraftkonstante  $k$  die Berechnung der Wellenzahlen der  $\tilde{\nu}(\text{Si-D}_t)$ - und  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D})$ -Absorptionen ausgehend von den entsprechenden  $\tilde{\nu}(\text{Si-H}_t)$ - und  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Banden im Spektrum von **1**. Laut Gleichung (2.2) ist das Verhältnis der Resonanzfrequenzen der  $\tilde{\nu}(\text{Si-H}_t)$ - zur  $\tilde{\nu}(\text{Si-D}_t)$ - und der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ - zur  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D})$ -Schwingung lediglich abhängig von den reduzierten Massen  $\mu$  der Bindungspartner. Mit den Atommassen von Wasserstoff (1,0078 u), Deuterium (2,0141 u), Silizium (28,0855 u) und Mangan (54,9380 u) ergeben sich demnach die Verhältnisse von  $\tilde{\nu}(\text{Si-D}_t)/\tilde{\nu}(\text{Si-H}_t) = (\mu_{\text{Si-H}} / \mu_{\text{Si-D}})^{1/2} = 0,720$  und  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D})/\tilde{\nu}(\text{Mn-H}) = (\mu_{\text{Mn-H}} / \mu_{\text{Mn-D}})^{1/2} = 0,714$ .<sup>[151,152]</sup> Mit diesen Faktoren und den Wellenzahlen  $\tilde{\nu}(\text{Si-H}_t) = 2063 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H}) = 1828 \text{ cm}^{-1}$  ergeben sich die berechneten Werte für  $\tilde{\nu}(\text{Si-D}_t) = 1485 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D}) = 1305 \text{ cm}^{-1}$ . Während der berechnete  $\tilde{\nu}(\text{Si-H}_t)$ -Wert nur um 7 cm<sup>-1</sup> von dem ermittelten Wert von 1492 cm<sup>-1</sup> abweicht, ist für die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D})$ -Bande eine etwas größere Diskrepanz von 31 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Dieser Sachverhalt ist vermutlich auf den verbrückenden Charakter des Wasserstoffatoms zurückzuführen und verdeutlicht, dass Gleichung (2.2) lediglich für den einfachen Fall einer isolierten kovalenten Wechselwirkung zweier Bindungspartner, jedoch nicht für Bindungen, die zusätzliche nichtklassische Wechselwirkungen und Mehrzentrenbindungscharakter aufweisen, Bestand hat. Nichtsdestotrotz konnte durch die Anwendung von Gleichung (2.2) die Plausibilität der Bandenzuordnung in Abbildung 2.8 a) und b) überprüft und unterstützt werden.

Neben den bisher diskutierten Merkmalen der Festkörperspektren fällt vor allem die komplexe Struktur der  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{CO})$ -Bande in Bezug auf deren Asymmetrie und das Auftreten von Schultern hin zu niedrigeren Wellenzahlen auf. Ein Vergleich der Abbildung 2.8 a) und c) zeigt, dass die Spektren, welche durch Transmissions-IR-Messungen in Lösungen der Verbindungen **1** und **1-d<sub>2</sub>** in Tetrachlorethen aufgenommen wurden, schärfere Carbonylabsorptionen bei  $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{CO}) = 1985 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{CO}) = 1925 \text{ cm}^{-1}$  aufweisen. Daher sind diese Charakteristika in Abbildung 2.8 a) vermutlich auf Kristallpackungseffekte, bzw. intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper zurückzuführen.

Ein Vergleich der Transmissions-Spektren der Proben in Tetrachlorethenlösungen (Abbildung 2.8 c)) lässt aufgrund der isolierten Lage der Absorptionsbanden eine eindeutige Identifikation der  $\tilde{\nu}(\text{Si-H}_t)$ -Bande bei 2063 cm<sup>-1</sup> zu. Ebenso lassen sich durch Bildung der Differenz dieser beiden Spektren

(Abbildung 2.8 d)) die restlichen Absorptionen zuordnen ( $\tilde{\nu}(\text{Mn-H}) = 1835 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}(\text{Si-D}_t) = 1503 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D}) = 1334 \text{ cm}^{-1}$ ). Für die Bestimmung des Absorptionsmaximums wurde die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D})$ -Bande auch in diesem Fall mit einer Lorentz-Funktion angepasst. Die Unterschiede der Absorptionsspektren im Bereich von  $1900\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$  sind voraussichtlich auf unterschiedliche Probenkonzentrationen bei den individuellen Messungen zurückzuführen. Die Absorption bei  $1428 \text{ cm}^{-1}$  kommt vermutlich durch den ersten Oberton der  $\delta(\text{Si-H}_t)$ -Schwingung bei  $730 \text{ cm}^{-1}$  zustande und ist in den IR(ATR)-Spektren nicht eindeutig zu identifizieren.

Die Einordnung der Lage der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Banden im Festkörper ( $\tilde{\nu}(\text{Mn-H}) = 1828 \text{ cm}^{-1}$ ), bzw. in Lösung ( $\tilde{\nu}(\text{Mn-H}) = 1835 \text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu Manganhydriden mit terminalen Wasserstoffliganden gestaltet sich aufgrund der geringen Anzahl der geeigneten und bisher charakterisierten Referenzsysteme schwierig. Durch eine ausführliche Literaturrecherche konnte das Pentacarbonylmanganhydrid  $[(\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H})]$  ( $\tilde{\nu}(\text{Mn-H}) = 1784 \text{ cm}^{-1}$ ) als mögliches Referenzsystem ausgemacht werden.<sup>[153]</sup> Verglichen mit **1** weist dieser Komplex eine rotverschobene Absorption der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Schwingung auf. In Bezug auf die gängige Korrelation von Streckfrequenzen und Bindungsdissoziationsenthalpie deutet diese Bandenposition auf eine schwächere Mn-H-Bindung in  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$  gegenüber **1** hin. Diese Beobachtung lässt sich zum einen durch den vergleichbar aziden Charakter des Wasserstoffatoms des Pentacarbonylmanganhydrids ( $pK_s = 7,1$ ) aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Carbonylliganden erklären.<sup>[154]</sup> Zum anderen weist das  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ -Molekül im Gegensatz zu den Verbindungen **1-7** eine  $C_{4v}$ -Symmetrie auf. Das Manganatom ist also oktaedrisch-verzerrt koordiniert.<sup>[153]</sup> Die auffallend niedrige Wellenzahl der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Bande von  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$  ist daher partiell durch eine Schwächung der Mn-H-Bindung aufgrund eines strukturellen *trans*-Einflusses zu begründen, welcher durch die starke  $\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation des Carbonylliganden in *trans*-Position zum Wasserstoffliganden verursacht wird.<sup>[155]</sup> In den Verbindungen **1-7** kann aufgrund der pseudotetraedrischen Koordination des Manganatoms ein solcher *trans*-Einfluss keine derart starke Effekt auf die  $d(\text{Mn-H})$ -Abstände ausüben, da sich kein Carbonylligand in direkter *trans*-Position zum verbrückenden Wasserstoffliganden befindet. Aufgrund des strukturellen *trans*-Einflusses und des aziden Charakters des Wasserstoffatoms von  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$  lässt sich die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Schwingung von **1** nur bedingt mit der des Pentacarbonylmanganhydrid vergleichen. Theoretische Studien von Liu *et al.* belegen, dass die  $d(\text{Mn-H})$ -Abstände und die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Frequenzen in Mangancarbonylhydriden stark abhängig von der Koordinationsgeometrie des Manganatoms sind. Beispielsweise wurden für  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{H}]$  je nach (H,Mn,CO)-Winkel  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Frequenzen von  $1828 \text{ cm}^{-1}$  ( $\angle(\text{H,Mn,CO}) = 168^\circ$ ,  $d(\text{Mn-H}) = 1,581 \text{ \AA}$ ) bis  $1968 \text{ cm}^{-1}$  ( $\angle(\text{H,Mn,CO}) = 84.1^\circ$ ,  $d(\text{Mn-H}) = 1,515 \text{ \AA}$ ) berechnet. Unter Berücksichtigung des Skalierungsfaktors ( $\lambda = 0,9566$ )<sup>[156]</sup> zwischen den theoretischen und experimentellen Werten liegt sowohl die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Frequenz, als auch der  $d(\text{Mn-H})$ -Abstand ( $1,575(14)$  [ $1,553$ ]  $\text{\AA}$ ) von **1** innerhalb der oben spezifizierten Bereiche. Dies bedeutet, dass trotz der remanenten Si-H-Wechselwirkung, welche auf eine unvollständige oxidative Addition des Hydrosilans an das Manganfragment in **1** hinweist, die Mn-H-Bindung analog zum Referenzsystem  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  beinahe vollständig ausgebildet ist. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass bei der Auswertung der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Frequenzen der Verbindungen **1-7** der *trans*-Einfluss der Carbonylliganden nicht zu vernachlässigen ist.



**Abbildung 2.9:** IR-Spektren von **5** (schwarz) und **5-d** (rot) gemessen durch a) IR(ATR)-Messungen an kristallinen Proben und c) Transmissionsmessungen in Tetrachlorethenlösungen im Bereich 2400–1000  $\text{cm}^{-1}$ . Die blauen Kurven stellen die Differenz der Spektren von **5** (schwarz) und **5-d** (rot) im b) kristallinen Zustand und d) in Lösung dar.

Durch Iodierung von **1**, bzw. **1-d<sub>2</sub>** konnten des Weiteren die Verbindungen **5** und **5-d** synthetisiert werden, welche ebenfalls anhand IR-spektroskopischer Methoden im Festkörper und in Lösung analysiert wurden. Die Spektren in Abbildung 2.9 zeigen ein ähnliches Absorptionsmuster wie **1**, bzw. **1-d<sub>2</sub>**. Die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Carbonylgruppen der kristallinen Proben absorbieren bei  $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1985 \text{ cm}^{-1}$ , bzw. bei  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1928 \text{ cm}^{-1}$ . Die Blauverschiebung dieser Banden im Vergleich zu **1**, bzw. **1-d<sub>2</sub>** wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch ausführlich diskutiert. Mithilfe der Spektren in Abbildung 2.9 a) und der Differenz dieser Spektren in Abbildung 2.9 b) lassen sich die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ - und  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D})$ -Valenzschwingungen eindeutig den Absorptionen bei  $1810 \text{ cm}^{-1}$  und  $1329 \text{ cm}^{-1}$  zuordnen. Im Gegensatz dazu ist eine Identifikation der Banden der Proben in Lösung nicht ohne weiteres möglich. Zwar zeigen die Spektren in Abbildung 2.9 c) im Bereich zwischen  $1900\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$  und  $1350\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$  geringfügige Unterschiede, jedoch sind die Wellenzahlen der maximalen Absorption in diesen Segmenten selbst durch die Betrachtung der Differenz der beiden Spektren ( $I(\mathbf{5}) - I(\mathbf{5-d})$ ) in Abbildung 2.9 d) nicht eindeutig zu identifizieren. Die Anpassung dieser Bereiche der in Abbildung 2.9 d) gezeigten Kurve mit einer Lorentz-Funktion ergibt Werte von  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H}) = 1874 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D}) = 1335 \text{ cm}^{-1}$ .

Mit den IR-Spektren der Proben **1** und **1-d<sub>2</sub>**, bzw. **5** und **5-d** konnten die Banden der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Schwingungen von **1** und **5**, sowohl im Festkörper als auch in Lösung mit den erwähnten Ungenauigkeiten für die Bestimmung der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Absorption von **5** in Lösung identifiziert werden. Die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Werte der Verbindungen **2-4**, **6** und **7** konnten ohne den Vergleich mit den Spektren der entsprechenden deuterierten Verbindungen nicht eindeutig bestimmt werden und wurden daher durch DFT-Rechnungen mit dem Programm ADF 2016 unter Verwendung des PBE0-Funktional und dem in ADF implementierten TZ2P-Basissatzes ermittelt (Tabelle 2.3).<sup>[121,122,124–126,157]</sup>

Generell weisen die mit dem PBE0-Funktional berechneten Frequenzen der harmonischen Streckschwingung verglichen mit anderen Funktionalen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten auf.<sup>[156]</sup> Trotzdem ist anhand der Ergebnisse in Tabelle 2.3 für **1** ein Unterschied der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Streckschwingung von über  $100 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die Ursache für die Abweichungen zwischen den berechneten und experimentell ermittelten Werten basieren vermutlich auf einer Vernachlässigung anharmonischer Schwingungsbeiträge, welche ungefähr proportional zur harmonischen Frequenz der Schwingungen sind.<sup>[156,158]</sup> Diese inhärenten Differenzen lassen sich in der Praxis über eine Multiplikation mit einem Skalierungsfaktor  $\lambda$  korrigieren. Bisher wurde eine Vielzahl von Skalierungsfaktoren für verschiedene Kombinationen aus gängigen Funktionalen und Basissätzen zur Berechnung von harmonischen Streckschwingungen mit dem Programm Gaussian09 publiziert, jedoch nicht für die Kombination eines PBE0-Funktional mit einem TZ2P-Basissatz unter Verwendung des Programms ADF2016.<sup>[156,158,159]</sup> Für die Verwendung des PBE0-Funktional mit einem def2-TZVPP-Basisatz, welcher dem in dieser Arbeit verwendeten Basissatz qualitativ ähnelt, wurde ein Wert von  $\lambda = 0,9566$  angegeben.<sup>[156]</sup> Um zu überprüfen, ob dieser Faktor auf die vorliegenden Ergebnisse anwendbar ist, wurden die Skalierungsfaktoren für alle Werte in Tabelle 2.3 ermittelt (siehe Kapitel 6.1.1.2, Tabelle 6.1). Die Skalierungsfaktoren zeigen deutlich, dass ein globaler Skalierungsfaktor für die betrachteten Schwingungsmoden ( $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ ,  $\tilde{\nu}_s(\text{CO})$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO})$ ) unzureichend ist, um die berechneten Frequenzen an die experimentellen Werte anzupassen. Folglich wurden für die Korrelation der Wellenzahlen der drei Moden unterschiedliche Skalierungsfaktoren errechnet, welche allesamt kleiner sind als der Literaturwert. Da die Zuordnung der Banden der experimentellen Spektren eindeutig ist und die Skalierung der berechneten Werte nicht zur Identifikation von Banden herangezogen werden muss, erscheint die Anwendung eines Skalierungsfaktors nicht sinnvoll. Deshalb werden für die

## 2.1 Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung der Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung nichtklassischer Hydrosilanmangan-Komplexe

nachfolgende Diskussion lediglich Trends zur Interpretation der theoretischen IR-Daten in Bezug auf die Bindungsverhältnisse in **1-7** herangezogen und nicht die absoluten Werte.

Verbindung	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3-A</b>	<b>3-B</b>	<b>4-A</b>	<b>4-B</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
$\tilde{\nu}(\text{Mn-H})_{\text{exp}}^a$	1828	1822					1810		
$\tilde{\nu}(\text{Mn-H})_{\text{exp}}^b$	1835						1874		
$\tilde{\nu}(\text{Mn-H})_{\text{theo}}$	1938	1945	1960		1954		1971	1994	1995
$\tilde{\nu}_s(\text{CO})_{\text{exp}}^a$	1966	1990	1988	1976	1987	1975	1985	2007	
$\tilde{\nu}_s(\text{CO})_{\text{exp}}^b$	1985	1994	1998		1999		1999	2008	2017 <sup>c</sup>
$\tilde{\nu}_s(\text{CO})_{\text{theo}}$	2092	2101	2102		2102		2101	2116	2123
$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{CO})_{\text{exp}}^a$	1905	1898	1933	1915	1934	1917	1928	1942	
$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{CO})_{\text{exp}}^b$	1925	1937	1944		1946		1947	1953	1965 <sup>c</sup>
$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{CO})_{\text{theo}}$	2046	2057	2061		2062		2061	2074	2082

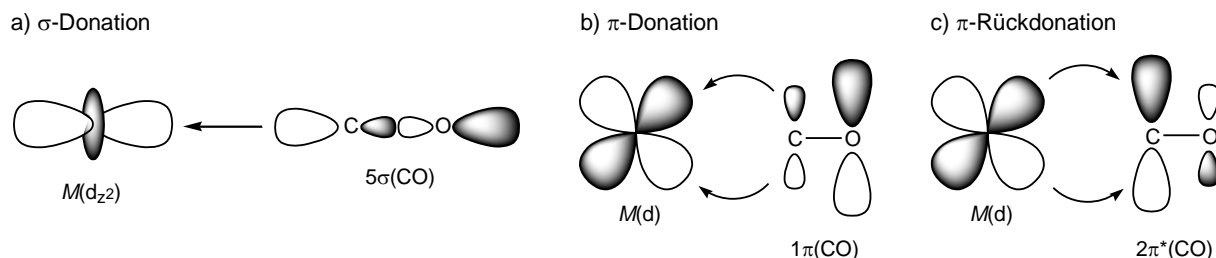
**Tabelle 2.3:** Experimentelle und berechnete Wellenzahlen relevanter Absorptionen der IR-Spektren von **1-7**.

<sup>a</sup>ATR-Messung an kristalliner Probe; <sup>b</sup>Transmissionsmessung in Lösung (Tetrachlorethen); <sup>c</sup>Ref [149]: Transmissionsmessung in Lösung (Tetrahydrofuran, THF).

Wie bereits erwähnt, weist der Vergleich der theoretischen IR-Daten von **1** und  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ , bzw.  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{H}]$ , welche von möglichen Packungs- und Lösungsmittelleffekten nicht betroffen sind, darauf hin, dass die Mn-H-Bindung in **1** fast vollständig ausgeprägt ist. Da die durch DFT-Rechnungen ermittelten Werte der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Frequenzen von **2-7** vergleichbar mit dem von **1** sind, ist diese Annahme ebenso für die restlichen hier diskutierten Mangan-Komplexe gültig. Die Auswertung der berechneten Daten zeigt die erwartete Blauverschiebung der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Bande bei Substitution des terminalen Wasserstoffatoms in **1** durch Fluor von  $1938\text{ cm}^{-1}$  auf  $1945\text{ cm}^{-1}$ . Diese Blauverschiebung ließe sich als Anzeichen einer fortgeschritteneren oxidativen Addition in **2** verglichen mit **1** interpretieren, was schließlich auch durch die Betrachtung der  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände im vorherigen Kapitel belegt werden konnte. Allerdings wäre unter Berücksichtigung der  $d(\text{Mn-Si})$ -Bindungsabstände zu erwarten, dass die Verbindungen **2-5** einen ähnlichen Grad der oxidativen Addition aufweisen. In der Tat sind alle  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})_{\text{theo}}$ -Schwingungen dieser Komplexe gegenüber **1** blauverschoben. Jedoch variieren die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})_{\text{theo}}$ -Frequenzen der Komplexe mit Halogensubstituenten unsystematisch zwischen  $1945\text{ cm}^{-1}$  für **2** und  $1971\text{ cm}^{-1}$  für **5** und lassen sich analog zu den s/p-Hybridisierungsverhältnissen an den Siliziumatomen nicht linear mit den Werten der Elektronegativität der Halogensubstituenten korrelieren. Allerdings bestätigen die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})_{\text{theo}}$ -Werte der Reihe  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**3**),  $2$  (**6**),  $3$  (**7**)), dass die Blauverschiebung dieser Bande zumindest mit zunehmender Chlorsubstitution des Silanliganden, also mit steigender Anzahl elektronegativer Liganden, signifikant zunimmt. Die Blauverschiebung der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})_{\text{theo}}$ -Banden von  $1960\text{ cm}^{-1}$  (**3**) auf  $1994\text{ cm}^{-1}$  (**6**) und  $1995\text{ cm}^{-1}$  (**7**) korreliert also mit der Abnahme der  $d(\text{Mn-Si})$ -Bindungsabstände und kann zur Abschätzung des Ausmaßes der oxidativen Addition des Silanliganden herangezogen werden. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})_{\text{theo}}$ -Banden keine isolierten Streckschwingungen repräsentieren und folglich kleine Änderungen der Bandenlage ( $< 20\text{ cm}^{-1}$ ) keine zuverlässige Aussage zum Grad der oxidativen Addition liefern. Im Falle des Experiments sind zudem Kristallpackungseffekte und weitere intermolekulare Wechselwirkungen, wie



beispielsweise Wasserstoffbrücken, zu berücksichtigen, wie der Vergleich der Spektren der ATR- und Lösungsstudien belegt (siehe oben). Dies gilt auch für die  $d(\text{Mn-H})_{\text{theo}}$ -Abstände (Tabelle 2.1), die aufgrund der remanenten  $\text{Si}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung und sterischer Restriktionen keine direkten Kontrollparameter der oxidativen Addition darstellen und ohnehin in der Serie **1-7** nur insignifikant zwischen 1,553 Å (**1**) und 1,535 Å (**7**) variieren.<sup>[112,113]</sup>



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung der a)  $L_nM \leftarrow 5\sigma(\text{CO})$ -Donation, b)  $L_nM \leftarrow 1\pi(\text{CO})$ -Donation und c)  $L_nM \rightarrow 2\pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation.<sup>[160]</sup>

Im Gegensatz hierzu bieten die Lagen der Carbonylbanden eine verlässliche Informationsquelle zur Sondierung der Bindungsverhältnisse in den Komplexen **1-7**. In Übergangsmetall-Komplexen  $[L_nM(\text{CO})_m]$  können Carbonylliganden sowohl als  $\sigma$ -Donor, als auch als  $\pi$ -Akzeptor fungieren.<sup>[160–162]</sup> Die Wechselwirkung lässt sich demnach ähnlich, wie im Fall der Interaktion von Hydrosilanliganden mit dem  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]$ -Fragment, durch das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell beschreiben.<sup>[72,73]</sup> Neben den Bindungskomponenten der  $L_nM \leftarrow \sigma(\text{CO})$ -Donation und der  $L_nM \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation muss hierbei jedoch auch die  $L_nM \leftarrow \pi(\text{CO})$ -Donation als dritte Wechselwirkung berücksichtigt werden (siehe Abbildung 2.10). Die synergetische Wechselwirkung durch  $L_nM \leftarrow \sigma(\text{CO})$ - und  $L_nM \leftarrow \pi(\text{CO})$ -Donation, bzw.  $L_nM \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation wirkt sich bei der Koordination eines Carbonylliganden auf dessen Bindungsordnung und folglich auf die Kraftkonstante  $k$  aus.<sup>[160,163]</sup> Während die Rückdonation aus einem besetzten  $M(d)$ -Orbital in das  $2\pi^*(\text{CO})$ -Orbital aufgrund der Besetzung antibindender Zustände eine Schwächung der C-O-Bindung und eine Stabilisierung der M-C-Bindung hervorruft, hat die  $\sigma$ -Donation aus dem  $5\sigma(\text{CO})$ -Orbital eher einen geringen Einfluss, da dieses Orbital im Wesentlichen einen nichtbindenden Charakter aufweist. Die  $\pi$ -Donation bewirkt aufgrund der Depopulierung eines bindenden CO-Orbitals ( $1\pi$ ) eine Verringerung der CO-Bindungsordnung. Die Schwächung der CO-Bindung aufgrund der  $L_nM \leftarrow \pi(\text{CO})$ -Donation und der  $L_nM \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation macht sich somit durch eine Rotverschiebung der Carbonylbanden gegenüber freiem Kohlenstoffmonoxid ( $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$ ) im Spektrum klassischer Carbonyl-Komplexe bemerkbar.<sup>[160,164]</sup> Nichtsdestotrotz gibt es eine Vielzahl nichtklassischer Carbonyl-Komplexe die Absorptionen oberhalb von  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$  aufweisen. Theoretische Studien von Goldman und Krogh-Jespersen zeigen, dass in diesen Verbindungen elektrostatische Effekte zwischen dem zentralen Metallatom und dem Carbonylliganden die Polarisierung der bindenden Orbitale teilweise aufheben.<sup>[160,164,165]</sup> Demnach führt eine  $5\sigma(\text{CO}) \rightarrow ML_n$ -Donation zu einer positiven Partialladung am Kohlenstoffatom, welche die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff teilweise kompensiert. Dadurch wird die CO-Bindungsordnung erhöht, was die Blauverschiebung der Carbonylbanden im Vergleich zu freiem CO erklärt.<sup>[160,165]</sup> Im Regelfall jedoch liegen Verbindungen mit dominanter  $L_nM \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation vor. In diesen Fällen erlaubt die Sensitivität der IR-Spektroskopie bezüglich der CO-Bindungsordnung direkte Rückschlüsse auf die  $\pi$ -Donoreigenschaften

des  $L_nM$ -Fragments, bzw. auf die Elektronendichte am Übergangsmetallatom anhand der Analyse der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen.<sup>[161,162]</sup> Wie im Folgenden noch gezeigt wird sind die Verbindungen **1-7** diesen klassischen Carbonyl-Komplexen zuzuordnen. Die Mn-CO-Koordination wird daher von der  $L_n\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation dominiert, während elektrostatische Effekte eine untergeordnete Auswirkung auf die CO-Bindungsordnung haben. In den Verbindungen **1-7** wird diese  $L_n\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation hauptsächlich von der Wechselwirkung des Manganfragments mit dem Hydrosilanliganden und dessen Elektronenakzeptoreigenschaften beeinflusst. Da die  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation verantwortlich für die oxidative Addition des Hydrosilans an das Manganfragment ist und die Carbonylliganden aufgrund ihrer  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften ebenfalls um Elektronendichte am Manganatom konkurrieren, stellen die Carbonylbanden der IR-Spektren von **1-7** ein hochsensitives Mittel dar, um Erkenntnisse über die nichtklassische Wechselwirkung dieser Verbindungen zu gewinnen.

Alle zur Analyse der IR-Spektren notwendigen Daten sind in Tabelle 2.3 zu finden. Theoretische Werte werden im Folgenden in eckigen Klammern angegeben. Am Beispiel der IR-Spektren der Verbindungen **1** und **2** in Lösung (siehe Kapitel 6.1.1.2, Abbildung 6.2) lässt sich exemplarisch der Effekt der Substitution des terminalen Wasserstoffs des Silanliganden durch Fluor auf die Carbonylbanden analysieren. Wie in Kapitel 2.1.1 bereits erwähnt wurde, begünstigt der Fluorsubstituent verglichen mit Wasserstoff die  $M \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation, was sich durch einen kürzeren Mangan-Siliziumabstand in **2** ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,351(6)$  [2,346] Å) relativ zu **1** ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,391(12)$  [2,385] Å) bemerkbar macht. Da die beiden Carbonylliganden ebenfalls mit dem Silanliganden um Elektronendichte am Manganatom konkurrieren, wird in **2** die  $\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation aufgrund der stärkeren Wechselwirkung des Hydrosilanliganden mit dem Zentralatom geschwächt. Dieser Effekt äußert sich in Form einer höheren CO-Bindungsordnung, bzw. einer stärkeren CO-Bindung, was letztendlich eine durch die Substitution induzierte Blauverschiebung der symmetrischen und asymmetrischen Carbonylbande in **2** ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1994$  [2101]  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1937$  [2057]  $\text{cm}^{-1}$ ) verglichen mit **1** ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1985$  [2092]  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1925$  [2046]  $\text{cm}^{-1}$ ) zur Folge hat.

Diese Argumentation lässt sich unter Berücksichtigung der strukturellen Daten aus Kapitel 2.1.1 auch auf die restlichen Verbindungen übertragen. Die Komplexe **2-5** weisen unter Vernachlässigung von **3-A** und **4-A** nahezu identische Mangan-Siliziumabstände auf ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,354(1)$  [2,357] Å (**3-B**);  $d(\text{Mn-Si}) = 2,356(1)$  [2,357] Å (**4-B**);  $d(\text{Mn-Si}) = 2,350(1)$  [2,358] Å (**5**)). Da diese Bindungsabstände hauptsächlich von der  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation kontrolliert werden, sollte auch der elektronische Einfluss der Silanliganden auf die Elektronendichte am Manganatom ähnlich ausgeprägt sein. Anhand der kaum unterscheidbaren Bandenposition der Carbonylbanden in den IR-Spektren von **3-5** in Lösung (siehe Kapitel 6.1.1.2, Abbildung 6.2;  $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1998$  [2102]  $\text{cm}^{-1}$  (**3**);  $1999$  [2102]  $\text{cm}^{-1}$  (**4**);  $1999$  [2101]  $\text{cm}^{-1}$  (**5**);  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1944$  [2061]  $\text{cm}^{-1}$  (**3**);  $1946$  [2062]  $\text{cm}^{-1}$  (**4**);  $1947$  [2061]  $\text{cm}^{-1}$  (**5**)) kann diese Annahme bestätigt werden. Lediglich die Werte von **2** (siehe oben) deuten im Vergleich zu **3-5** auf eine geringfügig stärkere  $\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation hin, welche zumindest in den molekularen Modellen der Rechnungen durch einen geringfügig kürzeren  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstand im Vergleich zu **3-5** reflektiert wird.

Ebenso lässt sich der Einfluss der Chlorsubstitution des Silanliganden in der Reihe  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**3**),  $2$  (**6**),  $3$  (**7**)) mithilfe der IR-Spektren der entsprechenden Proben in Lösung analysieren. Durch die steigende Anzahl an Chlorsubstituenten wird die Lewis-Azidität des Silanliganden erhöht, was durch eine stärkere  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation eine Verringerung des Mangan-Silizium-Abstands ( $d(\text{Mn-Si}) = 2,354(1)$  [2,357] Å (**3-B**);  $2,295(1)$  [2,321] Å (**6**);  $2,254(1)$  [2,288] Å (**7**)) zur Folge hat. Daher weisen die Carbonylbanden der Verbindungen **3**

( $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1998$  [2102]  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1944$  [2061]  $\text{cm}^{-1}$ ), **6** ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 2008$  [2116]  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1953$  [2074]  $\text{cm}^{-1}$ ) und **7** ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 2017$  [2123]  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1965$  [2082]  $\text{cm}^{-1}$ ) eine durch die Erhöhung der Anzahl an Chlorsubstituenten verursachte Blauverschiebung auf.

Die bisher diskutierten Werte bestätigen, dass sich der Trend der experimentell in Lösung ermittelten Daten auch hervorragend anhand der DFT-Werte nachvollziehen lässt. Wie die nachfolgende Diskussion zeigt, weisen jedoch die IR(ATR)-Spektren der kristallinen Proben der Verbindungen **1-6** (siehe Kapitel 6.1.1.2, Abbildung 6.1) erhebliche Diskrepanzen zu den bisher diskutierten Werten auf. Die komplexe Struktur der Carbonylbanden der IR(ATR)-Spektren hinsichtlich der Verbreiterung der Absorptionen und des Vorhandenseins ausgeprägter Schultern im Vergleich zu den Spektren, welche in Lösung aufgenommen wurden, lässt darauf schließen, dass die Schwingungen der Carbonylgruppen im Festkörper stark durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflusst werden (Abbildungen 2.8 und 2.9). Daher lassen die IR(ATR)-Spektren der kristallinen Proben nur eine eingeschränkte Interpretation der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden zu. Beispielsweise unterliegt die  $\tilde{\nu}_s(\text{CO})_{\text{exp}}$ -Absorption von **2** ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO})_{\text{exp}} = 1990$   $\text{cm}^{-1}$ ) verglichen mit **1** ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO})_{\text{exp}} = 1966$   $\text{cm}^{-1}$ ) einer Blauverschiebung, was, wie bereits diskutiert, mit der nachgewiesenen Verkürzung des Mangan-Silizium-Bindungsabstands konform ist. Die  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO})_{\text{exp}}$ -Bande allerdings erfährt eine geringfügige Rotverschiebung ( $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO})_{\text{exp}} = 1905$   $\text{cm}^{-1}$  (**1**);  $1898$   $\text{cm}^{-1}$  (**2**)), welche nicht durch die Änderung der Elektronenakzeptoreigenschaften des Hydrosilans angesichts der Substitution des terminalen Wasserstoffs durch Fluor zu erklären ist.

Die Zuordnung der Carbonylbanden im Spektrum von **3** zu den Molekülen **3-A** und **3-B** erfolgte mithilfe der ermittelten  $d(\text{Mn-Si})_{\text{exp}}$ -Abstände. **3-A** ( $d(\text{Mn-Si})_{\text{exp}} = 2,334(1)$  Å) weist im Vergleich zu **3-B** ( $d(\text{Mn-Si})_{\text{exp}} = 2,354(1)$  Å) einen deutlich kürzeren  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstand auf. Gemäß der vorangegangenen Schlussfolgerung, dass kürzere Mangan-Silizium-Abstände mit einer Erhöhung der  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation einhergehen, wäre demnach die konkurrierende  $\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation geschwächt. Daher können die Banden höherer Wellenzahlen **3-A** zugeordnet werden. Dieselbe Vorgehensweise wurde für Verbindung **4** angewandt. Sowohl die theoretischen, als auch die experimentell in Lösung ermittelten Daten zeigen für die Verbindungen **2-5** nur geringe Unterschiede bezüglich der Position der  $\tilde{\nu}_s(\text{CO})$ - und  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO})$ -Banden. Im Festkörper dagegen divergieren die Bandenlagen der IR(ATR)-Spektren deutlich:  $\tilde{\nu}_s(\text{CO})_{\text{exp}} = 1976$   $\text{cm}^{-1}$  (**3-B**);  $1975$   $\text{cm}^{-1}$  (**4-B**);  $1985$   $\text{cm}^{-1}$  (**5**);  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO})_{\text{exp}} = 1915$   $\text{cm}^{-1}$  (**3**);  $1917$   $\text{cm}^{-1}$  (**4**);  $1928$   $\text{cm}^{-1}$  (**5**). Lediglich die Verbindungen **3** und **4** weisen aufgrund der Isotypie der Kristallstrukturen und der beinahe identischen  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände im Festkörper Carbonylbanden nahezu identischer Wellenzahlen auf. Zusätzliche elektronegative Siliziumsubstituenten jedoch bewirken auch im Festkörper eine Blauverschiebung der Carbonylbanden, wie dem Spektrum von **6** ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO})_{\text{exp}} = 2007$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO})_{\text{exp}} = 1942$   $\text{cm}^{-1}$ ) zu entnehmen ist.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Carbonylbanden der Spektren von **1-7** in Lösung, ebenso wie die  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände im Festkörper wichtige Informationen über das Elektronenakzeptorverhalten des Hydrosilanliganden enthalten. Da die oxidative Addition des Hydrosilanliganden durch die  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation hervorgerufen wird, kann anhand der Position der Carbonylbanden eine Aussage über die Stärke dieser Wechselwirkung und der Einstufung der Verbindungen entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition getroffen werden. Der Trend der in Lösung ermittelten Werte lässt sich hervorragend durch die theoretischen Daten untermauern. Ausschlaggebend für die Kompatibilität ist der relativ geringe Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen im Fall der Transmissionsmessungen in Lösung aufgrund der

Brownschen Molekularbewegung. Bei der Auswertung der Ergebnisse der DFT-Rechnungen können intermolekulare Wechselwirkungen vollständig vernachlässigt werden, da die Rechnungen für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt wurden. Im Gegensatz hierzu werden die Absorptionen der Carbonylschwingungen der IR(ATR)-Spektren stark von Kristallpackungseffekten und intermolekularen Wechselwirkungen beeinflusst, weshalb die Position der entsprechenden Absorptionen keine zuverlässige Aussage über die  $\text{Mn}\cdots(\text{H-Si-X}_t)$ -Wechselwirkung zulässt. Ähnliches gilt für die Interpretation der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Werte, welche für die Verbindungen **1** und **5** durch Isotopenmarkierung des verbrückenden und des terminalen Wasserstoffatoms des Silanliganden, sowohl in Lösung, als auch im Festkörper identifiziert wurden. Diese Ergebnisse in Kombination mit den  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Werten der DFT-Rechnungen zeigen, dass die Mn-H-Bindung in den untersuchten Komplexen fast vollständig ausgeprägt ist und die  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Absorptionen im Bereich klassischer Manganhydride auftreten. Die experimentellen  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Werte lassen jedoch aufgrund der remanenten  $\text{Si}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung und sterischer Restriktionen keine zuverlässige Aussage über das Ausmaß der oxidativen Addition des Silanliganden zu. Abschließend ist anzumerken, dass die systematische Untersuchung von **1-7** mittels IR-spektroskopischer Methoden aufgezeigt hat, welche Parameter zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse dieser Komplexe herangezogen werden können. Die berechneten und durch Transmissionsmessungen in Lösung ermittelten  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden können wichtige Informationen über die  $\text{Mn}\cdots(\text{H-Si-X}_t)$ -Wechselwirkung liefern, welche die auf den strukturellen Daten basierenden Schlussfolgerungen bekräftigen.

### 2.1.3 NMR-spektroskopische Studien

#### 2.1.3.1 Analyse der chemischen Verschiebung nichtklassischer Hydrosilanmangan-Komplexe

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Interpretation der chemischen Verschiebungen der Signale der verbrückenden Protonen und der Carbonylgruppen, welche aus den entsprechenden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren der Verbindungen **1-7** hervorgehen. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale hängen in komplexer Art und Weise von der elektronischen Umgebung der untersuchten Kerne ab. Deshalb soll in diesem Abschnitt geklärt werden, inwiefern die chemische Verschiebung zur Analyse der Bindungsverhältnisse in den vorliegenden Hydrosilanmangan-Komplexen herangezogen werden kann.

Hierfür wird zunächst auf einige Grundlagen der NMR-Spektroskopie eingegangen. Ein Kern mit einem Kernspin von  $s = \frac{1}{2}$  weist in Abwesenheit eines externen Magnetfelds zwei mögliche, entartete Zustände auf, welche sich durch die Spinquantenzahlen  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  charakterisieren lassen. Die Entartung dieser beiden Zustände wird in einem externen Magnetfeld mit der magnetischen Flussdichte  $\mathbf{B}_0$  aufgehoben. Die Energiedifferenz dieser beiden Zustände beträgt.<sup>[118]</sup>

$$\Delta E = \gamma \hbar \mathbf{B}_0 = h \nu \quad (2.3)$$

Das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  beschreibt hierbei den Proportionalitätsfaktor zwischen dem Kernspin  $I$  und dem entsprechenden magnetischen Kernmoment  $\mu$  und kann als Indikator für die Sensitivität eines Kernels bezüglich der NMR-Spektroskopie angesehen werden:

$$\mu = \gamma I \quad (2.4)$$

Das gyromagnetische Verhältnis ist dabei abhängig von der Kernzusammensetzung und kann auch negative Werte annehmen. Aus Gleichung 2.3 ergibt sich die Resonanzbedingung:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \mathbf{B}_0 (1 - \sigma) \quad (2.5)$$

Die chemische Verschiebung  $\delta$  gegenüber einem Referenzsignal mit der Resonanzfrequenz  $\nu_{\text{Ref}}$  ergibt sich durch:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_{\text{Ref}}} \quad (2.6)$$

Die Abschirmungskonstante  $\sigma$  in Gleichung (2.5) berücksichtigt die Veränderung des externen Magnetfeldes am Kernort durch elektronische Einflüsse und setzt sich zusammen aus:<sup>[118,166–169]</sup>

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} - \sigma_{\text{para}} + \sigma^* \quad (2.7)$$

Der diamagnetische Anteil  $\sigma_{\text{dia}}$  beschreibt die Abschirmung des Kernels vom externen Magnetfeld aufgrund des durch die Bewegung der Elektronen induzierten Gegenfeldes. Diese Komponente ist direkt proportional zur Elektronendichte und dem reziproken mittleren Abstand der Elektronen vom Kernort.<sup>[118,166–169]</sup>

Der paramagnetische Anteil  $\sigma_{\text{para}}$  berücksichtigt Effekte durch die Anregung von Elektronen im externen Magnetfeld (Zirkulation der Elektronen zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen) und ist deshalb indirekt proportional zur Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO. Da

## 2.1 Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung der Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung nichtklassischer Hydrosilanmangan-Komplexe

es sich auch hier um einen elektronischen Effekt handelt ist auch die paramagnetische Abschirmungskonstante abhängig von der Elektronendichte. Allerdings wirkt diese Komponente der diamagnetischen Abschirmung entgegen.<sup>[118,166–169]</sup>  $\sigma^*$  bezieht sich auf die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität durch die Magnetfeld-induzierte Bewegung von Elektronen benachbarter Atome.<sup>[118,166–169]</sup>

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7	TMS
$\delta(^1\text{H})_{\text{exp}}^{\text{a}}$	-11,46	-12,07	-11,17	-11,05	-10,94	-10,40	-9,74 <sup>c</sup>	0
$\delta(^1\text{H})_{\text{exp}}^{\text{b}}$	-11,99	-12,98	-11,89	-11,95	-12,06	-11,05		0
$\sigma(^1\text{H})_{\text{dia}}$	31,56	31,89	31,41	31,03	30,62	31,17	31,09	27,89
$\sigma(^1\text{H})_{\text{para}}$	9,84	10,47	10,19	10,42	10,41	9,67	9,00	3,38
$\sigma(^1\text{H})_{\text{ges}}$	41,40	42,36	41,60	41,45	41,03	40,84	40,09	31,27
$\delta(^1\text{H})_{\text{theo}}$	-10,13	-11,09	-10,33	-10,18	-9,76	-9,57	-8,82	0
$\delta(^{13}\text{CO})_{\text{exp}}^{\text{a}}$	228,8	227,6	227,7	227,8	227,2 <sup>d</sup>	225,6		0
$\sigma(^{13}\text{CO})_{\text{dia}}^{\text{e}}$	253,2	253,2	253,5	253,5	253,6	253,8	254,2	225,7
$\sigma(^{13}\text{CO})_{\text{para}}^{\text{e}}$	-294,4	-293,4	-294,3	-294,5	-294,8	-293,0	-291,8	-40,7
$\sigma(^{13}\text{CO})_{\text{ges}}^{\text{e}}$	-41,2	-40,2	-40,8	-41,0	-41,2	-39,2	-37,6	185,0
$\delta(^{13}\text{CO})_{\text{theo}}^{\text{e}}$	226,2	225,2	225,8	226,0	226,2	224,2	222,6	0

**Tabelle 2.4:** Experimentelle und theoretische Ergebnisse zur Bestimmung der chemischen Verschiebung  $\delta$  der  $^1\text{H}$ -Signale des (Mn,H,Si)-Fragments und der  $^{13}\text{CO}$ -Signale der Verbindungen **1-7** relativ zu TMS. Die Auflistung der  $\sigma$ -Werte bezeichnet in diesem Kontext nicht die Abschirmungskonstante, sondern die Abschirmung in ppm. <sup>a</sup>gemessen in THF-*d*<sub>8</sub>, falls nicht anders vermerkt; <sup>b</sup>kristalline Probe, ermittelt durch Festkörper-NMR-Spektroskopie; <sup>c</sup>verunreinigte Probe in CDCl<sub>3</sub>; <sup>d</sup>gemessen in Toluol-*d*<sub>8</sub>, <sup>e</sup>gemittelte Werte.

Tabelle 2.4 beinhaltet die experimentellen und durch DFT-Rechnungen ermittelten chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -Signale der (Mn,H,Si)-Fragmente und der  $^{13}\text{CO}$ -Signale der Verbindungen **1-7**.  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen wurden sowohl in Lösung, als auch an kristallinen Proben durchgeführt. Alle DFT-Rechnungen bezüglich der in dieser Arbeit diskutierten theoretischen NMR-spektroskopischen Daten wurde von Herrn Priv. Doz. Dr. Georg Eickerling mit dem Programm ADF 2016 unter Verwendung des PBE-Funktional und dem in ADF implementierten TZ2P-Basissatzes durchgeführt.<sup>[121–126]</sup> Die berechneten Werte wurden zudem in Beiträge der diamagnetischen und paramagnetischen Abschirmung zerlegt. Da die Berechnungen nur absolute Abschirmungskonstanten liefern, wurden zudem die jeweiligen chemischen Verschiebungen gegenüber Tetramethylsilan (TMS) als Referenzsubstanz bestimmt.

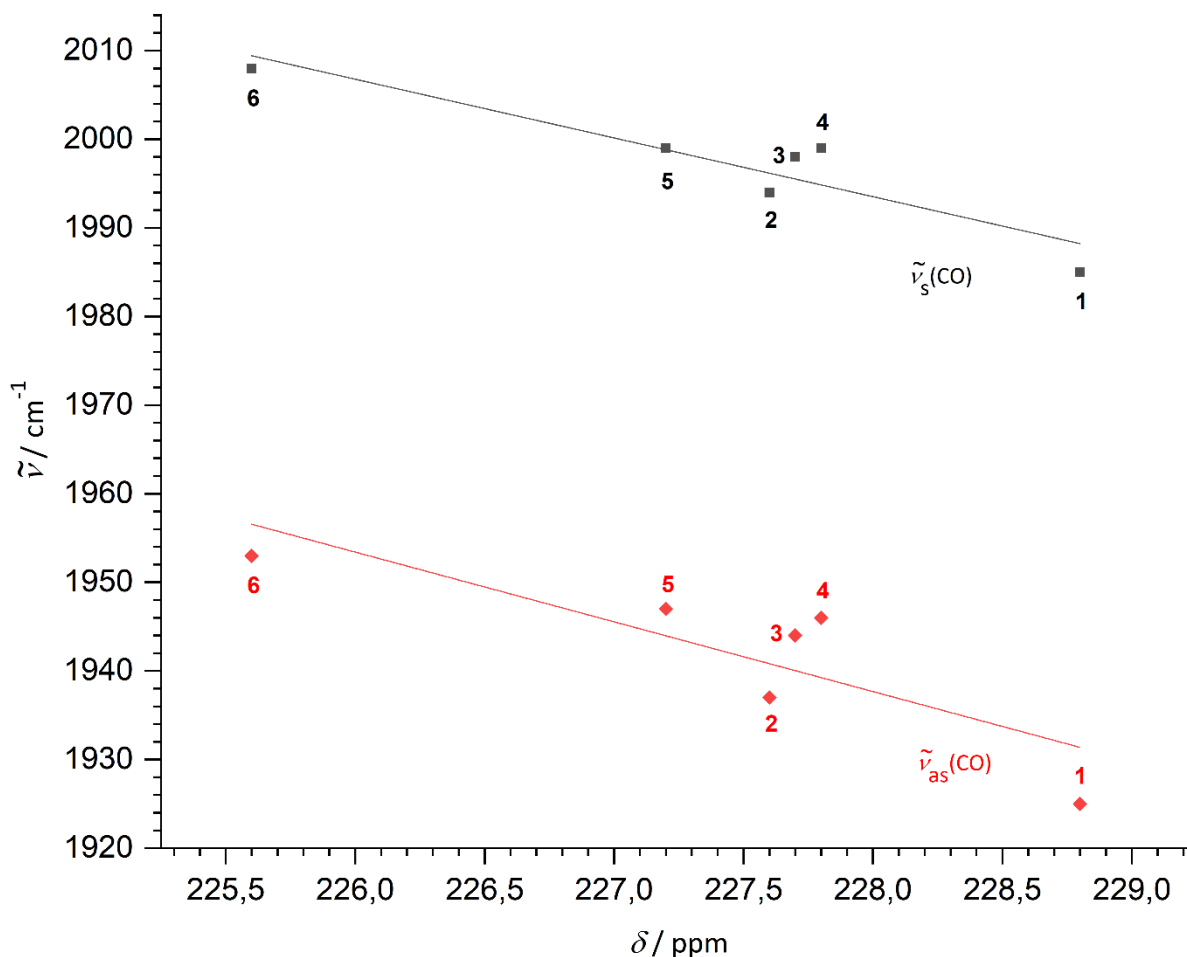
Der Einfluss der Halogensubstitution von Hydrosilanen auf die chemische Verschiebung der Protonen kann am Beispiel der von Ebsworth und Turner ermittelten Ergebnisse nachvollzogen werden.<sup>[170]</sup> In den freien Hydrosilanen wird die chemische Verschiebung primär von der diamagnetischen Abschirmung dominiert, welche in erster Linie auf das Elektronenakzeptorverhalten der Halogensubstituenten zurückzuführen ist. Die paramagnetische Abschirmung spielt in diesen Verbindungen nur eine untergeordnete Rolle. Demzufolge werden die Protonen der Verbindungen SiH<sub>3</sub>X (X = H, F, Cl, Br, I) mit zunehmender Elektronegativität des Halogensubstituenten entschirmt ( $^1\text{H}$  NMR (Cyclohexan-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3,20 ppm (X = H); 4,76 ppm (X = F); 4,59 ppm (X = Cl); 4,17 ppm (X = Br); 3,44

ppm ( $X = \text{I}$ )). Die weitere Chlorsubstitution der Wasserstoffatome der Monohalogenasilane führt in der Reihe  $\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) ebenfalls zu einer Entschirmung ( $^1\text{H}$  NMR (Cyclohexan- $d_6$ ):  $\delta = 4,59$  ppm ( $n = 1$ );  $5,40$  ppm ( $n = 2$ );  $6,07$  ppm ( $n = 3$ )).

Im Gegensatz zu den freien Hydrosilanen weisen die Protonen von Übergangsmetallhydriden stark hochfeldverschobene Signale auf. Dieses Phänomen konnte erstmals durch das Konzept von Buckingham und Stephens<sup>[171,172]</sup> auf die paramagnetische Abschirmung zurückgeführt werden, was später durch DFT-Rechnungen bestätigt werden konnte.<sup>[173,174]</sup> Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der verbrückenden Protonen von **1** ( $\delta(^1\text{H}) = -11,46$  [-10,13] ppm) und **2** ( $\delta(^1\text{H}) = -12,07$  [-11,09] ppm) verdeutlicht die Auswirkung der Fluorsubstitution des terminalen Wasserstoffatoms am Silanliganden auf die diamagnetischen und paramagnetisch Beiträge zur Abschirmungskonstante ( $\sigma(^1\text{H})_{\text{dia}} = 31,56$  ppm (**1**);  $31,89$  ppm (**2**);  $\sigma(^1\text{H})_{\text{para}} = 9,84$  ppm (**1**);  $10,47$  ppm (**2**)). Die Hochfeldverschiebung des  $^1\text{H}$ -Signals von **2** im Vergleich zu **1** kommt daher primär durch eine zusätzliche paramagnetische Abschirmung zustande. Die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -Signale der Verbindungen **2-5** ( $\delta(^1\text{H}) = -12,07$  [-11,09] ppm (**2**);  $-11,17$  [-10,33] ppm (**3**);  $-11,05$  [-10,18] ppm (**4**);  $-10,94$  [-9,76] ppm (**5**)) deuten zudem auf eine zunehmende Entschirmung mit sinkender Elektronegativität des  $X_t$ -Substituenten hin, was nicht mit dem Trend der chemischen Verschiebungen der Protonen der freien Hydrosilane übereinstimmt. Diese Beobachtung kann primär auf den Einfluss der  $X_t$ -Substituenten auf die diamagnetischen Beiträge zur Abschirmungskonstante der entsprechenden Protonen zurückgeführt werden ( $\sigma(^1\text{H})_{\text{dia}} = 31,89$  ppm (**2**);  $31,41$  ppm (**3**);  $31,03$  ppm (**4**);  $30,62$  ppm (**5**)). Die paramagnetischen Beiträge ( $\sigma(^1\text{H})_{\text{para}} = 10,47$  ppm (**2**);  $10,19$  ppm (**3**);  $10,42$  ppm (**4**);  $10,41$  ppm (**5**)) bleiben innerhalb dieser Reihe weitgehend konstant. Lediglich **3** weist einen etwas geringeren Wert auf. Dies erscheint etwas verwunderlich, da sowohl die Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmungen (siehe Kapitel 2.1.1), als auch die IR-spektroskopischen Daten (siehe Kapitel 2.1.2) darauf hindeuten, dass die Elektronendichte am Manganatom in diesen Verbindungen kaum durch die Variation des  $X_t$ -Substituenten beeinflusst wird. Daher erscheint es sinnvoll, dass auch die diamagnetische Abschirmung der verbrückenden Protonen in etwa gleich sein sollte. Die Tieffeldverschiebung der  $^1\text{H}$ -Signale der Substitutionsreihe **3** ( $\delta(^1\text{H}) = -11,17$  [-10,33] ppm), **6** ( $\delta(^1\text{H}) = -10,40$  [-9,57] ppm) und **7** ( $\delta(^1\text{H}) = -9,74$  [-8,82] ppm) kann hauptsächlich auf die Abnahme der paramagnetischen Abschirmung ( $\sigma(^1\text{H})_{\text{para}} = 10,19$  ppm (**3**);  $9,67$  ppm (**6**);  $9,00$  ppm (**7**)) zurückgeführt werden.

Im nächsten Schritt soll analysiert werden, ob anhand der chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{CO}$ -Signale eine Aussage über die Bindungsverhältnisse nichtklassischer Hydrosilanmangan-Komplexe getroffen werden kann. Da für **7** diesbezüglich weder eigene Spektren noch Literaturwerte zur Verfügung stehen, beschränkt sich die Analyse für **7** auf die theoretischen Daten. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 gezeigt werden konnte, stellen die Frequenzen der symmetrischen und asymmetrischen Carbonylstreckschwingungen der Komplexe **1-7** aufgrund des  $\pi$ -Akzeptorverhaltens der Carbonylliganden einen sensiblen Indikator für die Manipulation der  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation durch die Variation des  $X_t$ -Substituenten dar. Mehrere Studien legen nahe, dass die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{CO}$ -Signale terminaler Carbonylgruppen von Übergangsmetall-Komplexen in einem linearen Zusammenhang zur Kraftkonstante der CO-Bindung stehen.<sup>[166,175–180]</sup> Demnach steigt die Kraftkonstante der CO-Bindung mit stärkerer Abschirmung des Carbonylkohlenstoffs an. Die Autoren schlussfolgerten, dass diese Korrelation auf die paramagnetische Abschirmung zurückzuführen sei, da beispielsweise eine Erhöhung der  $L_n\text{M} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation infolge einer Ligandensubstitution am Metallatom mit einem schwächeren Elektronenakzeptor zu einer Verkleinerung der energetischen Lücke zwischen dem HOMO und dem LUMO führt. Angesichts der indirekten Proportionalität von  $\sigma_{\text{para}}$  zum Energieunterschied zwischen dem HOMO und dem LUMO

bewirkt dieser Effekt eine stärkere paramagnetische Abschirmung und infolgedessen eine Tieffeldverschiebung (siehe Gleichungen 2.5-2.7).<sup>[166,168,178,180,181]</sup>



**Abbildung 2.11:** Auftragung der  $\tilde{\nu}_s(\text{CO})$ - (schwarz) und  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO})$ -Frequenzen (rot) der Verbindungen 1-6 in reziproken Zentimetern gegen die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{CO}$ -Signale in ppm. Für beide Datensätze wurde eine lineare Regression durchgeführt (durchgezogene Linie in der entsprechenden Farbe).

Kaupp machte jedoch darauf aufmerksam, dass dieser lineare Zusammenhang nicht universell gilt.<sup>[182]</sup> Zum Beispiel zeigen die Carbonylanionen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$  ( $\delta(^{13}\text{CO})$  230 ppm;  $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1865 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1788 \text{ cm}^{-1}$ ),<sup>[183,184]</sup>  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$  ( $\delta(^{13}\text{CO})$  247 ppm;  $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1770 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[166,185]</sup> und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CO})_4]^-$  ( $\delta(^{13}\text{CO})$  289 ppm;  $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1921 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1777 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[186-188]</sup> große Unterschiede zwischen den chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{CO}$ -Signale, während die  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden bei vergleichbaren Wellenzahlen auftreten.<sup>[182,187]</sup> Daher muss strikt zwischen der Analyse der  $L_nM \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation anhand NMR- und IR-spektroskopischer Methoden unterschieden werden. Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass lediglich die Frequenzen von Carbonylschwingungen eine zuverlässige Aussage über das Ausmaß der  $L_nM \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation zulassen. Diese Rückdonation ist in einem  $[\text{M}(\text{CO})_m]$ -Fragment, abgesehen vom strukturellen *trans*-Einfluss, primär abhängig von der Überlappung und der Energieäquivalenz der  $d(\text{M})$ - und  $\pi^*(\text{CO})$ -Orbitale. Demgegenüber beschreibt die chemische Abschirmung jedoch eine tensorielle Größe, welche grundsätzlich eine intrinsische Ortsabhängigkeit aufweist. Die chemische Verschiebung von



Carbonylsignalen unterliegt daher einer starken geometrischen Abhängigkeit bezüglich der Koordinationsumgebung des betrachteten Komplexes. Ein zusätzlicher Einfluss auf die paramagnetischen Abschirmung resultiert aus der geometrischen Restriktion der Zirkulation von Elektronen durch verbotene Übergänge und der Art des Übergangsmetallatoms, bzw. dessen elektronischer Struktur.<sup>[182,189]</sup> All diese Einflüsse machen die Analyse der  $^{13}\text{CO}$ -Signale von Carbonyl-Komplexen, welche sich in dem Zentralatom und ihrer geometrischen Anordnung von Liganden unterscheiden, zu einer indirekten Methode zur Untersuchung der  $L_nM \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation, welche zunächst einer sorgfältigen Interpretation der geometrischen und elektronischen Struktur der jeweiligen Komplexe bedarf.

Ein Blick auf die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{CO}$ -Signale der Verbindungen **1-6** in Tabelle 2.4 zeigt jedoch, dass aufgrund der ähnlichen Struktur dieser Verbindungen eine Korrelation zu den  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen, welche in Lösung gemessen wurden, zu finden ist (Abbildung 2.11). Die Tabelle 2.4 beinhaltet neben den experimentell ermittelten Werten, auch die entsprechenden theoretischen Daten. Da infolge der Dynamik in Lösung mittels  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimente nicht zwischen den beiden Carbonylgruppen der Verbindungen **1-6** unterschieden werden kann, wurden sowohl die diamagnetischen und paramagnetischen Beiträge zur Abschirmungskonstante, als auch die theoretischen chemischen Verschiebungen der beiden Carbonylgruppen gemittelt. Durch die Fluorsubstitution des Diphenylsilanliganden von Verbindung **1** verringert sich die chemische Verschiebung von  $\delta(^{13}\text{CO}) = 228,8$  [226,2] ppm auf  $\delta(^{13}\text{CO}) = 227,6$  [225,2] ppm für **2**, während die bereits in Kapitel 2.1.2 diskutierten symmetrischen und asymmetrischen Carbonylschwingungen von **2** ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1994$  [2101]  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1937$  [2057]  $\text{cm}^{-1}$ ) bei höheren Wellenzahlen absorbieren als die von **1** ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1985$  [2092]  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1925$  [2046]  $\text{cm}^{-1}$ ). Dem Konzept von Bodner *et al.* entsprechend, ist die simultane Hochfeldverschiebung des  $^{13}\text{CO}$ -Signals und die Blauverschiebung der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Carbonylgruppen von **2** verglichen mit **1** auf die bessere Elektronenakzeptorcharakteristik des  $(\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ -Liganden relativ zum  $(\text{HSiH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$ -Liganden zurückzuführen.<sup>[166,175–180]</sup> Diese resultiert neben der Verringerung der  $\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation und Erhöhung der CO-Bindungsordnung auch in einer Vergrößerung der energetischen Lücke zwischen dem HOMO und dem LUMO. In Anbetracht der indirekten Proportionalität von  $\sigma(^{13}\text{CO})_{\text{para}}$  zum Energieunterschied zwischen dem HOMO und dem LUMO bewirkt dieser Effekt eine stärkere paramagnetische Abschirmung.<sup>[166,168,178,180,181]</sup> Ein Blick auf die Beiträge zu den Abschirmungskonstanten ( $\sigma(^{13}\text{CO})_{\text{dia}} = 253,2$  ppm (**1**);  $253,2$  ppm (**2**);  $\sigma(^{13}\text{CO})_{\text{para}} = -294,4$  ppm (**1**);  $-293,4$  ppm (**2**)) zeigt tatsächlich, dass die Hochfeldverschiebung des  $^{13}\text{CO}$ -Signals von **2** verglichen mit **1** ausschließlich auf eine paramagnetische Abschirmung zurückzuführen ist, wodurch dieses Konzept bestätigt werden konnte.

Die Verbindungen **2-5** zeigen beinahe keinen Unterschied bezüglich der experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{CO}$ -Signale ( $\delta(^{13}\text{CO})_{\text{exp}} = 227,6$  [225,2] ppm (**2**);  $227,7$  [225,8] ppm (**3**);  $227,8$  [226,0] ppm (**4**);  $227,2$  [226,2] ppm (**5**)). Lediglich Verbindung **5** weist einen etwas niedrigeren Wert auf, welcher durch die theoretische Verschiebung des  $^{13}\text{CO}$ -Signals nicht bestätigt werden kann. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass für die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Messungen der Verbindungen **1-4** und **6** das Lösungsmittel THF- $d_8$  verwendet wurde. Aufgrund der raschen Zersetzung von **5** in THF wurde der entsprechende Wert durch die Messung einer Lösung in Toluol- $d_8$  ermittelt. Daher ist der verhältnismäßig große Unterschied zwischen den experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen der Verbindungen **2-4** und **5** vermutlich auf einen Lösungsmittel-bedingten Shift zurückzuführen. Auch hier lässt sich eine lineare Abhängigkeit der annähernd gleichbleibenden chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{CO}$ -Signale der Verbindungen **2-5** und der Frequenzen der Carbonylschwingungen ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1998$  [2102]  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1944$  [2061]  $\text{cm}^{-1}$  (**3**);  $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1999$  [2102]  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1946$  [2062]  $\text{cm}^{-1}$  (**4**);  $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1999$  [2101]  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{CO}) = 1947$  [2061]  $\text{cm}^{-1}$  (**5**))

beobachten. Leider weisen die dazugehörigen theoretischen chemischen Verschiebungen geringfügige Diskrepanzen zu den experimentellen Werten auf, welche eine tiefergehende Analyse erschweren. Beispielsweise ist in diesem Fall die chemische Verschiebung der Carbonylgruppen von **2** ( $\delta(^{13}\text{CO})_{\text{theo}} = [225,2] \text{ ppm}$ ) signifikant geringer als die von **3-5** ( $\delta(^{13}\text{CO})_{\text{theo}} = [225,8] \text{ ppm}$  (**3**);  $\delta(^{13}\text{CO})_{\text{theo}} = [226,0] \text{ ppm}$  (**4**);  $\delta(^{13}\text{CO})_{\text{theo}} = [226,2] \text{ ppm}$  (**5**)). Die Betrachtung der Beiträge zur Abschirmungskonstante ( $\sigma(^{13}\text{CO})_{\text{dia}} = 253,2 \text{ ppm}$  (**2**);  $253,5 \text{ ppm}$  (**3**);  $253,6 \text{ ppm}$  (**4**);  $253,8 \text{ ppm}$  (**5**);  $\sigma(^{13}\text{CO})_{\text{para}} = -293,4 \text{ ppm}$  (**2**);  $-294,4 \text{ ppm}$  (**3**);  $-294,5 \text{ ppm}$  (**4**);  $-293,8 \text{ ppm}$  (**5**)) belegt, dass dieser Effekt primär durch eine paramagnetische Abschirmung des Carbonylkohlenstoffatoms von **2** zustande kommt, während die diamagnetischen Beiträge nur unwesentlich von der Variation des  $X_t$ -Substituenten beeinflusst werden. Möglicherweise führen die Geometrierestriktionen bei der Berechnung der chemischen Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffe in der Gasphase schon zu geringfügigen Unterschieden, welche sich im Falle der experimentellen Bestimmung durch die Dynamik in Lösung herausmitteln.

Innerhalb der Substitutionsreihe  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**3**),  $2$  (**6**),  $3$  (**7**)) nimmt die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome der Carbonylliganden jedoch deutlich ab ( $\delta(^{13}\text{CO}) = 227,7 [225,8] \text{ ppm}$  (**3**);  $225,6 [224,2] \text{ ppm}$  (**6**);  $[222,6] \text{ ppm}$  (**7**)). Entsprechend zeigen die Absorptionen der Carbonylschwingungen von **3** ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 1998 [2102] \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{CO}) = 1944 [2061] \text{ cm}^{-1}$ ) **6** ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 2008 [2116] \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{CO}) = 1953 [2074] \text{ cm}^{-1}$ ) und **7** ( $\tilde{\nu}_s(\text{CO}) = 2017 [2123] \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{CO}) = 1965 [2082] \text{ cm}^{-1}$ ) eine Blauverschiebung infolge der Chlorsubstitution der Phenylringe von **3**. Diese indirekte Proportionalität der chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{CO}$ -Signale zu den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Carbonylliganden kann durch die Betrachtung der diamagnetischen und paramagnetischen Beiträge zur Abschirmungskonstante ( $\sigma(^{13}\text{CO})_{\text{dia}} = 253,5 \text{ ppm}$  (**3**);  $253,8 \text{ ppm}$  (**6**);  $254,2 \text{ ppm}$  (**7**);  $\sigma(^{13}\text{CO})_{\text{para}} = -294,3 \text{ ppm}$  (**3**);  $-293,0 \text{ ppm}$  (**6**);  $-291,8 \text{ ppm}$  (**7**)) auf eine paramagnetische Abschirmung zurückgeführt werden. Die Unterschiede der diamagnetischen Beiträge fallen deutlich geringer aus und wirken der paramagnetischen Abschirmung entgegen. Diese Beobachtungen stimmen mit dem bereits angesprochenen Konzept von Bodner *et al.* überein.<sup>[166,175–180]</sup> Demnach resultiert die paramagnetische Abschirmung in der Reihe **3** → **6** → **7** aus der durch die Chlorsubstitution verbesserten  $\pi$ -Akzeptorcharakteristik der Silanliganden.  
[166,168,178,180,181]

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt wurde, kann anhand der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen von metallorganischen Carbonyl-Komplexen eine Aussage über die Stärke der Wechselwirkung zwischen Carbonylligand und Metallatom mittels  $M \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation getroffen werden. Bezogen auf die Verbindungen **1-7** ermöglicht dieser Zusammenhang infolge des konkurrierenden  $\pi$ -Akzeptorverhaltens der Carbonylliganden und des Hydrosilanliganden die Analyse der Wechselwirkung des Manganfragments mit dem Hydrosilan durch  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-}X_t)$ -Rückdonation und eine Korrelation der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen mit den  $d(\text{Mn-Si})$ -Abständen. Durch die Relation der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen mit den chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{CO}$ -Signale der Verbindungen **1-6** konnte gezeigt werden, dass zudem auch  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Methoden zur Analyse der nichtklassischen Wechselwirkungen in den vorliegenden Hydrosilanmangan-Komplexen herangezogen werden können. Dies ist jedoch nur möglich, da aufgrund der ähnlichen Struktur der Komplexe, strukturelle oder geometrisch bedingte Einflüsse auf die paramagnetische Abschirmung der Carbonylkohlenstoffatome vernachlässigt werden können. Des Weiteren ist die Auswirkung der Halogensubstitution des Hydrosilanliganden mittels der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen wesentlich deutlicher zu erkennen, als anhand der relativ geringen Unterschiede der  $\delta(^{13}\text{CO})$ -Werte. Daher stellt die Betrachtung der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden eine direktere und aussagekräftigere Methode zur Analyse der diskutierten Bindungsverhältnisse dar.

Die nichtklassischen Wechselwirkungen zwischen dem Manganfragment und den Hydrosilanen der Verbindungen **1-7** konnten durch die Betrachtung der  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände, der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen und der chemischen Verschiebung der  $\delta(^{13}\text{CO})$ -Signale detailliert untersucht werden. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass sich die oxidative Addition des Hydrosilans anhand dieser Observablen analysieren lässt, wodurch die Gültigkeit des modifizierten Dewar-Chatt-Duncanson-Modells bestätigt werden konnte. Der primäre Faktor ist demnach die  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation, welche durch Variation der  $\text{X}_t$ -Substituenten beeinflusst werden kann. Die Untersuchungen ergaben folgende Erkenntnisse: Die Progression der oxidativen Addition wird durch  $\text{X}_t$ -Substituenten begünstigt, welche den %s(Si)-Charakter des  $\sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Orbitals (LUMO) der Hydrosilane erhöhen und eine Kontraktion/Polarisation des zugehörigen  $\text{sp}^x$ -hybridisierten Orbitallappens induzieren. Diese Kriterien werden entweder von  $\text{X}_t$ -Substituenten mit hoher Elektronegativität oder großen kovalenten Radien erfüllt. Abschließend ist anzumerken, dass die  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation durch die weitere Substitution des Hydrosilanfragments durch elektronegative Liganden erhöht werden kann.

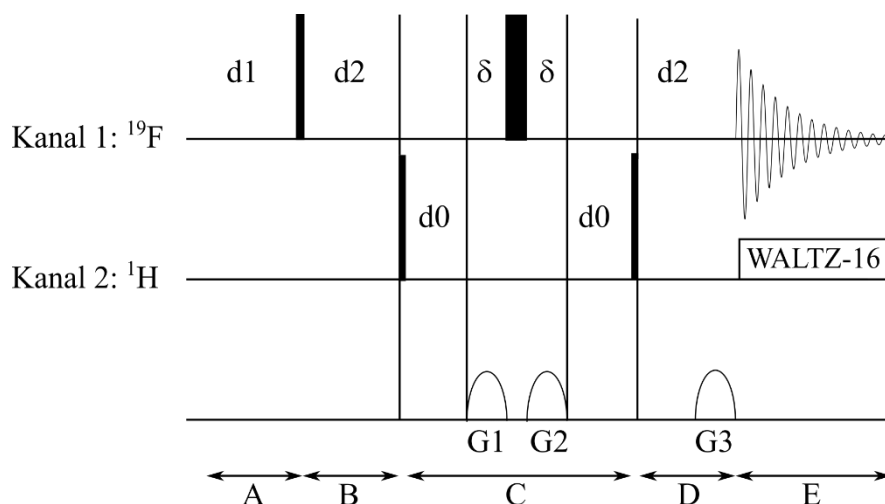
### 2.1.3.2 Analyse der Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung in Hydrosilanmangan-Komplexen anhand von $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Interpretation der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten hinsichtlich der Charakterisierung der nichtklassischen Wechselwirkungen der Mangan-Komplexe **1-7**. Die Übertragung der Spin-Spin-Kopplung über die Bindungselektronen erlaubt eine Sondierung der Bindungsverhältnisse anhand der koppelnden Kernspins. Die magnetische Kopplung der Kernspins erfolgt hierbei über eine Polarisierung der Elektronenhülle, welche unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips die Information der magnetischen Kernmomente zwischen den beiden Kernen vermittelt. Wie Meixner *et al.* zeigen konnten, setzen sich die  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten in nichtklassischen Hydrosilanmangan-Komplexen aus Beiträgen von wechselwirkenden Molekülorbitalen zusammen, deren Besetzung ausschlaggebend für die oxidative Addition des Hydrosilans an das Metallfragment ist.<sup>[101]</sup> Eine detaillierte Untersuchung dieser Kopplungskonstanten beinhaltet im Wesentlichen drei Schritte: (i) Die Bestimmung der Beträge der Kopplungskonstanten durch eindimensionale  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Experimente, (ii) die Bestimmung des Vorzeichens durch zweidimensionale NMR-Experimente unter Anwendung heteronuklearer Korrelationsmethoden und (iii) die Analyse und Zerlegung der durch DFT-Rechnungen ermittelten Kopplungskonstanten in die Beiträge der wechselwirkenden Molekülorbitalpaare. Diese Ergebnisse erlauben letztendlich die Interpretation der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten bezüglich der nichtklassischen  $\text{Mn}\cdots(\text{H-Si-X}_t)$ -Wechselwirkungen der Verbindungen **1-7**.

Die Bestimmung der Beträge von Kopplungskonstanten anhand eindimensionaler NMR-Experimente zählt zu den Standardmethoden der NMR-Spektroskopie und wird deshalb an dieser Stelle nicht näher beschrieben. Die Verbindungen **1-6** wurden jeweils mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen charakterisiert. Die Ergebnisse hierzu sind unter 6.1.1.1 zu finden. Da die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen aufgrund der schlechten Auflösung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren nicht immer verwertbare Ergebnisse lieferten und die  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Beträge mittels der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ohnehin exakter bestimmt werden konnten, werden im Folgenden ausschließlich  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Beträge diskutiert, welche durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen ermittelt wurden (siehe Tabelle 2.5). Für die Interpretation der Kopplungskonstante von Verbindung **7** wird der von Schubert *et al.* ermittelte Betragswert von  $|J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})| = 54,8 \text{ Hz}$  herangezogen.<sup>[107]</sup>

Bei der Bestimmung des Vorzeichens von Kopplungskonstanten ist zu berücksichtigen, dass durch zweidimensionale Korrelationsmethoden keine Aussage über den absoluten Wert getroffen werden kann, sondern ausschließlich in Bezug zu einer Kopplungskonstante mit bekanntem Vorzeichen. Aus diesem Grund können nur Systeme untersucht werden, deren (Si-H)-Fragment mit weiteren NMR-aktiven Kernen ausreichender Häufigkeit über skalare Spin-Spin-Kopplung wechselwirkt. Da die natürliche Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$  (1,108 %) für solche Experimente in der Regel nicht ausreicht, konnten von den Verbindungen **1-6** lediglich jene Komplexe untersucht werden, deren  $\text{X}_t$ -Substituent ein NMR-aktives Isotop aufweist. Daher ist die experimentelle Bestimmung der Vorzeichen der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten auf die Fälle **1** ( $\text{X}_t = ^1\text{H}$ , natürliche Isotopensignatur 99,985 %) und **2** ( $\text{X}_t = ^{19}\text{F}$ , natürliche Isotopensignatur 100 %) limitiert. Von Meixner *et al.* wurde bereits das Vorzeichen der Kopplungskonstante von Verbindung **1** ( $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = -63 \text{ Hz}$ ) erfolgreich durch homonukleare Korrelationsspektroskopie ( $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY) ermittelt.<sup>[101]</sup> Als Referenz diente hierbei die  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_t)$ -Kopplung, welche aufgrund des negativen gyromagnetischen Verhältnisses von  $^{29}\text{Si}$  ein negatives Vorzeichen aufweist.<sup>[190]</sup>

Im Fall von **2** erfolgte die Bestimmung der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante anhand eines  $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -HMQC-Experiments (HMQC = Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence). Hierbei diente die positive  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante als Referenz zur Ermittlung des Vorzeichens von  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ . Die eindimensionalen  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren beinhalten bereits Informationen über die skalare Spin-Spin-Kopplung des jeweiligen Kerns mit dem  $^{29}\text{Si}$ -Isotop. Um letztendlich eine Aussage über das Vorzeichen der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante treffen zu können, muss über diese Kopplung ein Kohärenztransfer induziert werden. Die hierfür verwendete Pulssequenz ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Die Experimentparameter sind dem Kapitel 6.1.1.3 zu entnehmen.



**Abbildung 2.12** (in Anlehnung an Ref [191]): Pulssequenz (hmqcgpqf) zur Bestimmung des Vorzeichens der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von **2** anhand eines  $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -HMQC-Experiments.

Im Folgenden werden die nötigen Grundlagen beschrieben, um die experimentelle Bestimmung des Vorzeichens der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante nachvollziehen zu können. Da eine detaillierte Erläuterung der zugrundeliegenden Effekte der einzelnen Arbeitsschritte anhand der quantenmechanischen Beschreibung von Spinsystemen weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würde, wird auf weiterführende Literatur verwiesen.

Im Wesentlichen kann die Pulssequenz in die fünf Teilabschnitte der Präparationsphase (A), Evolutionsphase (B), Mischphase (C), Refokussierungsphase (D) und Detektionsphase (E) unterteilt werden (siehe Ref [192], vgl. S. 217-220).

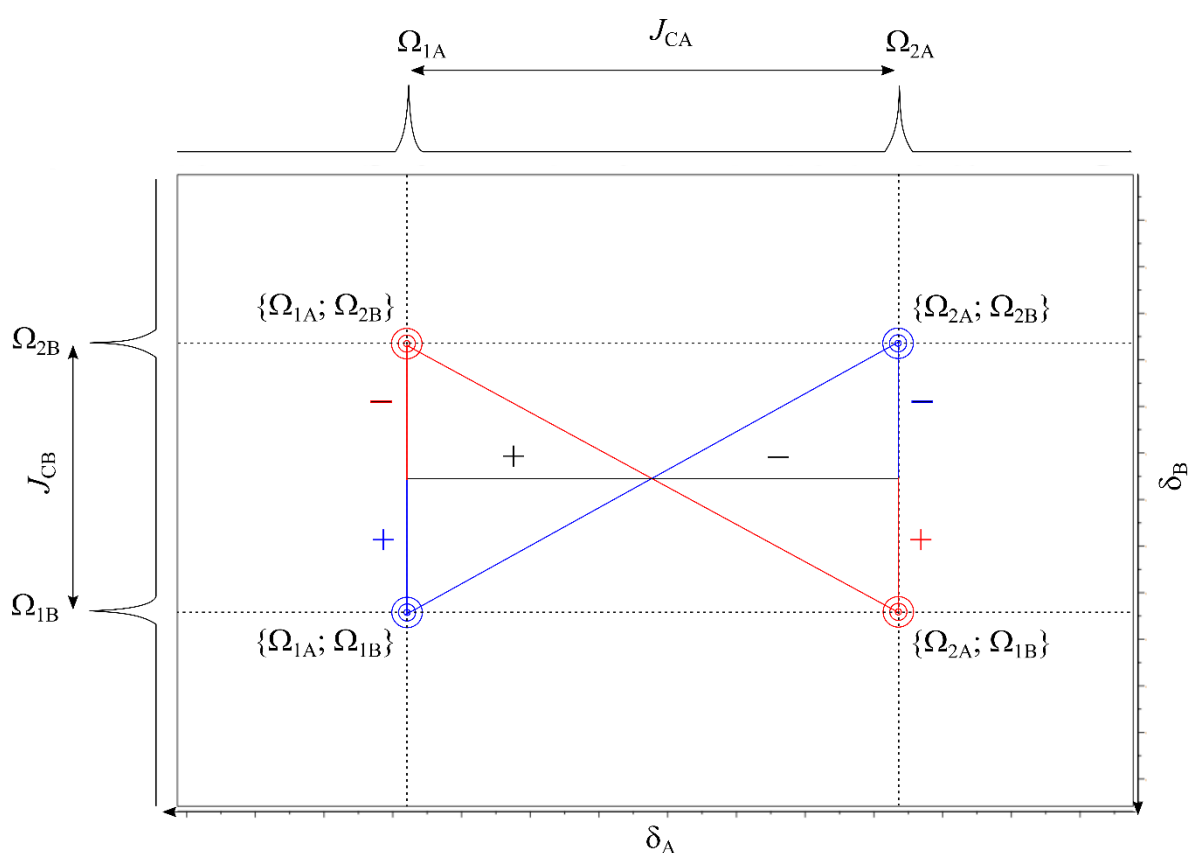
A: Während der Präparationsphase wird während einer Wartezeit d1 durch den Einfluss des externen Magnetfeldes eine möglichst vollständige longitudinale Magnetisierung der Probe aufgebaut.

B: Durch einen  $90^\circ$ -Puls wird eine transversale Magnetisierung der  $^{19}\text{F}$ -Kerne angeregt. Während einer weiteren Wartezeit d2 entwickelt sich diese Magnetisierung unter dem Einfluss der Kopplung mit dem Kernspin der  $^{29}\text{Si}$ -Isotope (siehe Ref [192], vgl. S. 154-161, 321-323).

C: Durch einen  $90^\circ$ -Puls wird eine transversale Magnetisierung der  $^1\text{H}$ -Spins angeregt. Dadurch werden heteronukleare multiple Quantenkohärenzen erzeugt (siehe Ref [192], vgl. S. 170f., 178-182). Unter dem zusätzlichen Einfluss der  $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplung entwickeln sich diese über den Zeitraum C.

D: Eine wiederholte Anregung der  $^1\text{H}$ -Kerne mit einem  $90^\circ$ -Puls überführt die Quantenkohärenzen wieder in eine observable Magnetisierung der  $^{19}\text{F}$ -Kerne. Die in Abbildung 2.12 gezeigte Pulssequenz beinhaltet außerdem ein Spinecho-Experiment. Durch den  $180^\circ$ -Puls im Messkanal wird eine Refokussierung der transversalen Magnetisierung der  $^{19}\text{F}$ -Kerne zum Zeitpunkt der Detektion erreicht (siehe Ref [192], vgl. S. 67-70). Außerdem wird eine Sequenz von Gradienten in Kombination mit dem Refokussierungspuls (Inversionspuls) genutzt, um durch Dephasierung ungewollter Kohärenzen die Selektivität des Kohärenztransferübergangs zu gewährleisten (siehe Ref [192], vgl. S. 162-170, 397-413).

E: In diesem Abschnitt erfolgt die Signaldetektion unter Breitbandentkopplung der  $^1\text{H}$ -Frequenzen mittels der Sequenz WALTZ-16. Hierdurch wird eine Aufspaltung der Signale im finalen Spektrum durch die  $J(^1\text{H}, ^{19}\text{F})$ -Kopplung unterdrückt (siehe Ref [192]: vgl. S. 15f.).



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung eines HMQC-Spektrums zur Bestimmung des Vorzeichens einer Kopplungskonstante  $J_{CB}$  in Relation zu einer Kopplungskonstante  $J_{CA}$  mit bekanntem Vorzeichen.

Die beschriebene Pulssequenz ergibt ein zweidimensionales NMR-Spektrum. Die chemische Verschiebung der im Kanal 1 gemessenen Kerne wird hierbei auf der x-Achse, die der im Kanal 2 gemessenen Kerne auf der y-Achse aufgetragen. Die Hauptpeaks tauchen nur an Positionen auf, falls die heteronuklearen Kerne, deren Signale bei den entsprechenden chemischen Verschiebungen in den eindimensionalen Spektren zu finden sind, über skalare Spin-Spin-Kopplung miteinander wechselwirken. Daher wird diese Messtechnik vorwiegend verwendet, um die Strukturen komplexer organischer Moleküle zu entschlüsseln. Im vorliegenden Fall soll jedoch das Vorzeichen der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -

Kopplungskonstante von **2** bestimmt werden. Um die folgende Interpretation des  $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -HMQC-Spektrums von **2** zu verstehen, wird zunächst am Beispiel einer hypothetischen Verbindung A-C-B erklärt, welche Auswirkung die Vorzeichen der  $J_{\text{CA}}$ - und der  $J_{\text{CB}}$ -Kopplung auf die Erscheinungsform des entsprechenden Signals im 2D-NMR-Spektrum haben. Hierbei wird angenommen, dass alle drei Kerne A, B, C einen Kernspin  $I = \frac{1}{2}$  und eine Isotopensignatur von 100 % aufweisen. Die Kerne A und B werden durch die in Abbildung 2.12 gezeigte Pulssequenz in den Kanälen 1 und 2 angeregt. Daraus ergibt sich das in Abbildung 2.13 schematisch dargestellte Spektrum.

Die beiden eindimensionalen Spektren von A und B zeigen jeweils ein Dublett  $\{\Omega_{1\text{A}}, \Omega_{2\text{A}}\}$  und  $\{\Omega_{1\text{B}}, \Omega_{2\text{B}}\}$  mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten  $J_{\text{CA}}$  und  $J_{\text{CB}}$ , da sowohl Kern A, als auch Kern B über skalare Spin-Spin-Kopplung mit Kern C wechselwirken. Aufgrund der Breitbandentkopplung von Kern B während der Detektionsphase muss keine Aufspaltung dieser Signale durch  $J_{\text{AB}}$ -Kopplung berücksichtigt werden. Anhand des Abstands zwischen den einzelnen Signalen  $\Omega_{1\text{A}}$  und  $\Omega_{2\text{A}}$ , bzw.  $\Omega_{1\text{B}}$  und  $\Omega_{2\text{B}}$  lässt sich der Betrag der Kopplungskonstanten  $|J_{\text{CA}}|$  und  $|J_{\text{CB}}|$  bestimmen. Durch die Induzierung von Quantenkohärenzen entwickelt sich  $J_{\text{CA}}$  unter dem Einfluss von  $J_{\text{CB}}$ , was im zweidimensionalen Spektrum zu einer Verkippung der ursprünglichen Verbindungslinie zwischen  $\Omega_{1\text{A}}$  und  $\Omega_{2\text{A}}$  (schwarze Linie) führt. Die Entwicklung der  $J_{\text{CA}}$ -Kopplung unter dem Einfluss einer  $J_{\text{CB}}$ -Kopplung mit gleichem Vorzeichen ergibt eine Verkippung nach links (blaue Linie). Ausgehend vom Zentrum des Multipletts werden die entsprechenden Signale  $\{\Omega_{1\text{A}}, \Omega_{1\text{B}}\}$  und  $\{\Omega_{2\text{A}}, \Omega_{2\text{B}}\}$  durch Kombination von Wegstrecken gleichen Vorzeichens entlang  $\delta_{\text{A}}$  und  $\delta_{\text{B}}$  erreicht, was in Abbildung 2.13 anhand mathematischer Symbole kenntlich gemacht wird. Die Entwicklung der Kopplungskonstante  $J_{\text{CA}}$  unter dem Einfluss einer Kopplungskonstante  $J_{\text{CB}}$  mit unterschiedlichem Vorzeichen ergibt eine Verkippung nach rechts (rote Linie). Die entsprechenden Signale  $\{\Omega_{1\text{A}}, \Omega_{2\text{B}}\}$  und  $\{\Omega_{2\text{A}}, \Omega_{1\text{B}}\}$  sind durch Kombination von Wegstrecken unterschiedlichen Vorzeichens entlang  $\delta_{\text{A}}$  und  $\delta_{\text{B}}$  zu erreichen. Anhand der Steigung der Verbindungslinie zwischen den beiden Signalen des Dubletts im zweidimensionalen Spektrum kann also eine Aussage über das Vorzeichen der Kopplungskonstante  $J_{\text{CA}}$  relativ zu  $J_{\text{CB}}$  getroffen werden. Demnach signalisiert eine positive Steigung gleiche und eine negative Steigung unterschiedliche Vorzeichen der Kopplungskonstanten.

Abbildung 2.14 zeigt das  $\{^{19}\text{F};^1\text{H}\}$ -Signal des  $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -HMQC-Spektrums von **2**. Anders als bei der hypothetischen Verbindung A-C-B weist das NMR-aktive  $^{29}\text{Si}$ -Isotop nur eine natürliche Häufigkeit von 4,685 % auf. Die beiden anderen stabilen Siliziumisotope  $^{28}\text{Si}$  (92,223 %) und  $^{30}\text{Si}$  (3,092 %) sind mit einem Kernspin  $I = 0$  NMR-inaktiv und daher nicht in der Lage mit den  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -Kernen des (H-Si-F)-Fragments zu koppeln. Aus diesem Grund weisen die beiden eindimensionalen Spektren in Abbildung 2.14 jeweils ein Triplett auf, wobei die Signale der Protonen und  $^{19}\text{F}$ -Kerne, welche mit  $^{29}\text{Si}$  koppeln, lediglich als Seitenbanden geringer Intensität zu sehen sind. Folglich ergibt sich auch im zweidimensionalen Spektrum ein Triplett, dessen Seitenbanden analog zu den Signalen in Abbildung 2.13 interpretiert werden können. Aufgrund der negativen Steigung der Verbindungslinie dieser Seitenbanden in Abbildung 2.14 kann also geschlossen werden, dass die  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ - und  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten unterschiedliche Vorzeichen aufweisen. Da die  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten klassischer, kovalenter Si-F-Bindungen positiv sind, ergeben sich anhand des  $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -HMQC-Spektrums Kopplungskonstanten von  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = -57 \text{ Hz}$  und  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{19}\text{F}) = +338 \text{ Hz}$ . [193,194]

Tabelle 2.5 beinhaltet unter anderem die experimentell ermittelten  $J(^{29}\text{Si}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Verbindungen **1-7**. Falls das Vorzeichen der jeweiligen Kopplungskonstante nicht durch zweidimensionale NMR-Experimente bestimmt wurde, ist diese als Betrag angegeben. Allerdings beinhaltet Tabelle 2.5 auch die durch DFT-Rechnungen ermittelten Kopplungskonstanten, inklusive deren Partitionierung in negative und positive Beiträge, welche durch den Fermikontaktmechanismus

zustande kommen. Anhand dieser Daten konnte in Übereinstimmung mit der experimentellen Analyse der Kopplungskonstanten von **1** und **2** für alle Werte ein negatives Vorzeichen ermittelt werden.

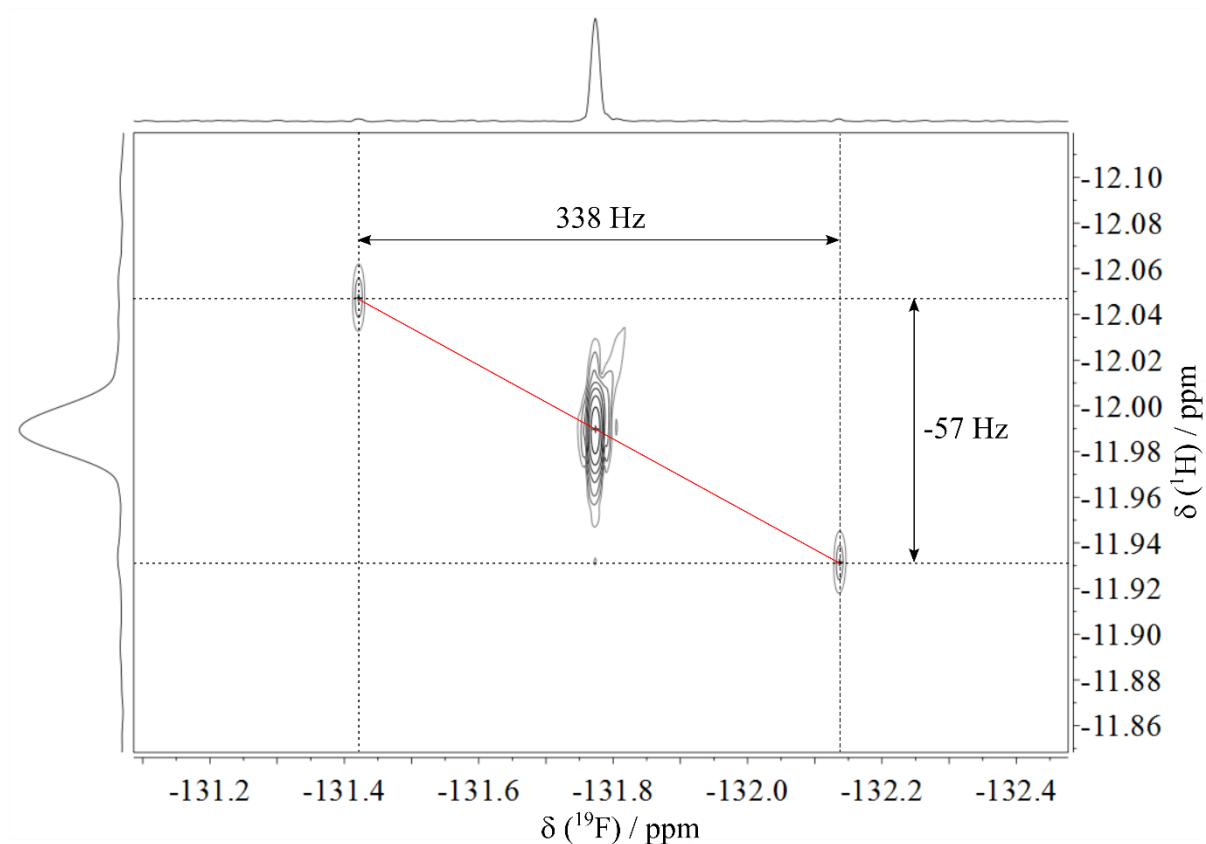


Abbildung 2.14:  $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -HMPC-Spektrum von **2** in Toluol- $d_8$ .

Verbindung	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
$J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})_{\text{exp}}$ [Hz] <sup>a</sup>	-63 <sup>b</sup>	-57	48	45	44	50	54.8  <sup>c</sup>
$J^+(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})_{\text{theo}}$ [Hz]	73	90	90	91	95	86	88
$J^-(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})_{\text{theo}}$ [Hz]	-128	-132	-125	-124	-124	-127	-139
Summe	-55	-42	-35	-33	-29	-41	-51
Sonstige <sup>d</sup>	0	-1	-1	-1	-1	0	0
$J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})_{\text{theo}}$ [Hz]	-55	-43	-36	-34	-30	-41	-51

**Tabelle 2.5:** Experimentelle und theoretische Werte der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Verbindungen **1-7** in Hz.  $J^+(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})_{\text{theo}}$  und  $J^-(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})_{\text{theo}}$  repräsentieren die Summen der positiven und negativen Fermikontaktbeiträge durch die Mischung von besetzten und virtuellen Orbitalen. <sup>a</sup>Gemessen in THF- $d_8$ , falls nicht anders vermerkt. <sup>b</sup>Ref [101], <sup>c</sup>Ref [107], gemessen in Benzol- $d_6$ . <sup>d</sup>Summe der diamagnetischen und paramagnetischen Orbitalbeiträge.

Bereits 1959 schlussfolgerten Muller und Pritchard, dass zwischen den Beträgen der  $J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von Kohlenwasserstoffen und dem %s-Anteil der an der C-H-Bindung beteiligten Orbitale, bzw. zwischen den entsprechenden  $d(\text{C-H})$ -Abständen ein linearer Zusammenhang besteht, falls die Kopplungskonstante primär durch Beiträge des Fermikontaktmechanismus zustande



kommt.<sup>[138,139]</sup> Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde später die Bentsche Regel formuliert, welche einen Bezug zwischen den Hybridisierungsbeiträgen und strukturellen Eigenschaften von Molekülen herstellt. Ebenso konnte von Ebsworth der Einfluss elektronegativer Substituenten der Silane  $\text{HSiH}_{3-n}\text{X}$  ( $n = 0-3$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) auf die  $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten erklärt werden.<sup>[140]</sup> Die Gründe hierfür lieferte eine NBO-Analyse von Meixner *et al.* an den verwandten Verbindungen  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Cl}_n$ , wodurch eine Proportionalität der Beträge der  $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten zur kernnahen Elektronendichte der bindenden Hybridorbitale am Silizium- und Wasserstoffatom nachgewiesen werden konnte.<sup>[101]</sup> Da diese ausschließlich durch s-Orbitale zustande kommt, sind auch die  $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten abhängig vom %s(Si)-Anteil der an der Si-H-Bindung beteiligten Hybridorbitale. Dementsprechend ist der Trend der  $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Hydrosilane  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Cl}_n$  ( $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = -182 \text{ Hz}$ ,  $n = 0$ ;  $-220 \text{ Hz}$ ,  $n = 1$ ;  $-277 \text{ Hz}$ ,  $n = 2$ ;  $-365 \text{ Hz}$ ,  $n = 3$ ) auf den %s(Si)-Anteil der NBOs der Si-H-Bindungen (%s = 23 %,  $n = 0$ ; 25 %,  $n = 1$ ; 27 %,  $n = 2$ ; 30 %,  $n = 3$ ) zurückzuführen.<sup>[101]</sup>

Ein Vergleich der %s(Si)-Beiträge der NBOs der Si-H-Bindungen der entsprechenden Hydrosilanfragmente in Tabelle 2.2 und den  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten in Tabelle 2.5 zeigt jedoch, dass im Falle von Hydrosilanmangan-Komplexen mit nichtklassischen Si-H-Wechselwirkungen eine derartige Interpretation der Ergebnisse nicht möglich ist. Stattdessen wurde eine Partitionierung der auf dem Fermikontaktmechanismus basierenden MO-Beiträge zur  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante nach Autschbach und Ziegler (Formel 2.8) durchgeführt.<sup>[195,196]</sup>

$$J_{\sigma/\pi}(\text{Si}, \text{H}) \sim (-1) \cdot K \cdot \frac{c_0(\text{Si})c_v(\text{Si}) \cdot c_0(\text{H})c_v(\text{H})}{\varepsilon_0 - \varepsilon_v} \quad (2.8)$$

Diese Partitionierung erlaubt eine Zerlegung der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante in Beiträge von besetzten und virtuellen MOs, welche den Energieunterschied  $\varepsilon_0 - \varepsilon_v$  aufweisen.  $c_0$  und  $c_v$  entsprechen hierbei den Koeffizienten der Atomorbitale der Silizium- und Wasserstoffatome in den entsprechenden MOs, während der Faktor -1 durch das negative gyromagnetische Verhältnis von Silizium zustande kommt. Anhand dieser Partitionierung war es Meixner *et al.* möglich die  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Komplexe  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Cl}_n)]$  ( $n = 0-3$ ) in die Beiträge von besetzten und virtuellen MOs  $J_{\sigma(\text{Si}, \text{H})}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$  ( $\sigma(\text{Si}, \text{H}) \leftrightarrow \sigma^*(\text{Si}, \text{H})$ ),  $J_{\sigma(\text{Mn}, \text{H})}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$  ( $\sigma(\text{Mn}, \text{H}) \leftrightarrow \sigma^*(\text{Si}, \text{H})$ ) und  $J_{\pi}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$  ( $\pi(\text{Mn}(\text{d})) \leftrightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ ) zu zerlegen und zu analysieren (siehe Abbildung 2.3).

Im vorliegenden Fall der Komplexe **1-6** ist eine solche Zerlegung allerdings nicht möglich, da durch die Phenylliganden des Si-Atoms die Kopplungskonstanten aufgrund von Beiträgen einer Vielzahl von MOs zustande kommen, deren komplexe Struktur eine Einteilung zu den Komponenten  $J_{\sigma(\text{Si}, \text{H})}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ ,  $J_{\sigma(\text{Mn}, \text{H})}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$  und  $J_{\pi}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$  verhindert. Jedoch kann anhand der Vorzeichen der Beiträge eine grobe Einteilung erfolgen, da das Vorzeichen des Produkts der Koeffizienten  $c_0(\text{Si})c_v(\text{Si}) \cdot c_0(\text{H})c_v(\text{H})$  Rückschlüsse hinsichtlich der Charakteristika der involvierten Orbitale zulässt. Demnach wird die Summe der negativen Werte  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})_{\text{theo}}$  durch  $J_{\sigma(\text{Si}, \text{H})}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Beiträge dominiert, während die Summe der positiven Beiträge  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})_{\text{theo}}$  primär durch die  $J_{\sigma(\text{Mn}, \text{H})}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ - und  $J_{\pi}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Komponenten geprägt ist.<sup>[101]</sup> In Anbetracht der Ergebnisse von Meixner *et al.* können daher trotzdem einige wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. In Analogie zu den Komplexen  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Cl}_n)]$  ( $n = 0-3$ ) wird die  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante der Verbindungen **1-7** ( $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = -63$  [-55] Hz (**1**);  $-57$  [-43] Hz (**2**);  $48$  [-36] Hz (**3**);  $45$  [-34] Hz (**4**);  $44$  [-30] Hz (**5**);  $50$  [-41] Hz (**6**);  $54,8$  [-51] Hz

(7)) durch die negativen  $J_{\sigma(\text{Si,H})}({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})$ -Beiträge dominiert, was auf einen signifikanten kovalenten Anteil der Si-H-Bindung zurückzuführen ist. Die  $J({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})_{\text{theo}}$ -Werte von **3** (-125 Hz), **6** (-127 Hz) und **7** (-139 Hz) spiegeln den Einfluss des %s(Si)-Anteils der Si-H-Bindung der freien Hydrosilanliganden (siehe Tabelle 2.2: %s(Si) = 25,99 (HSiCl(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>); 28,73 (HSiCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)); 31,95 (HSiCl<sub>3</sub>)) auf die  $J({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})$ -Kopplungskonstante im Falle der freien Hydrosilane wider.<sup>[101,140]</sup> Durch diesen Effekt steigt in der Reihe **3** → **6** → **7** der Betrag der  $J({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})_{\text{theo}}$ -Kopplungskonstante trotz der Progression der oxidativen Addition der Si-H-Bindung des Hydrosilans an das Mn-Fragment an. Eine Korrelation der  $J({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten und der d(Si-H)-Abstände ist demnach nicht möglich. In diesem Kontext lassen sich auch die beinahe konstanten  $J({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})_{\text{theo}}$ -Werte von **3** (-125 Hz), **4** (-124 Hz) und **5** (-124 Hz) mithilfe der ähnlichen %s(Si)-Beiträge zu den Hybridorbitalen der entsprechenden Si-H-Bindungen (%s(Si) = 25,99 (HSiCl(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>); 26,04 (HSiBr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>); 26,06 (HSiI(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)) erklären. Lediglich **1** und **2** weisen mit  $J({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})_{\text{theo}}$  = -128 Hz, bzw. mit -132 Hz etwas kleinere Werte auf. Im Falle von **2** kann diese Beobachtung ebenso auf die Hybridisierung der an der Si-H-Bindung beteiligten Orbitale (%s(Si) = 27,04 (HSiF(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)) zurückgeführt werden, während **1** (%s(Si) = 23,98 (HSiH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)) einen deutlich geringeren Grad der oxidativen Addition aufweist, der sich auch in der  $J({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})_{\text{theo}}$ -Kopplungskonstante niederschlägt. Da hauptsächlich die Mn(d) → σ\*(H-Si-X<sub>t</sub>)-Rückdonation für die oxidative Addition verantwortlich ist, sollte dieser Effekt primär die  $J_{\pi}({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})_{\text{theo}}$ -Komponente beeinflussen. Vermutlich ist die positive Komponente der Kopplungskonstante von **1** ( $J({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})_{\text{theo}}$  = 73 Hz) aus diesem Grund deutlich geringer als die der Komplexe **2-7**, welche allesamt ähnliche  $J({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})_{\text{theo}}$ -Beiträge (90 Hz (**2**); 90 Hz (**3**); 91 Hz (**4**); 95 Hz (**5**); 86 Hz (**6**); 88 Hz (**7**)) aufweisen. Der geringe Effekt der Progression der oxidativen Addition auf die  $J({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})_{\text{theo}}$ -Werte von **3**, **6** und **7** wird vermutlich ebenso wie im Falle der Komplexe  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Cl}_n)]$  ( $n = 0-3$ ) durch die  $J_{\sigma(\text{Mn,H})}({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})$ -Beiträge kompensiert.<sup>[101]</sup> Insgesamt ergeben sich in Kombination mit minimalen diamagnetischen und paramagnetischen Kopplungsbeiträgen somit die  $J({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})_{\text{theo}}$ -Kopplungskonstanten der Komplexe **1-7**.

## 2.2 Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung klassischer Tantalocensilyldihydrid-Komplexe

Neben den Hydrosilanmangan-Komplexen wurden zudem die  $d_0$ -Tantalocensilyldihydrid-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $X_t = \text{H}$  (**9**),  $\text{F}$  (**10**),  $\text{Cl}$  (**11**)) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**11**),  $2$  (**12**),  $3$  (**13**)) erstmals synthetisiert und charakterisiert, um den Einfluss elektronegativer Siliziumsubstituenten auf die Bindungsverhältnisse dieser Komplexe zu analysieren. Die Synthese erfolgte nach der bereits von Curtis *et al.* publizierten Methode.<sup>[197]</sup> Alle Details hierzu sind im Experimentalteil (Kapitel 6.1.2.1) ausführlich beschrieben. An dieser Stelle wird auch auf die Synthese des Tantalocentrihydrids eingegangen, welches als Edukt bei der Synthese der Tantalocensilyldihydrid-Komplexe dient. Da die Darstellung des Tantalocentrihydrids keinesfalls trivial ist und erst die systematische Synthese der Tantalocensilyldihydrid-Komplexe ermöglicht, wird hierauf unter Berücksichtigung der Studie von Zvukova *et al.* besonders detailliert eingegangen.<sup>[198]</sup>

Anwendungsbezogen sind die untersuchten Metallocen-Komplexe vor allem hinsichtlich ihrer ähnlichen Bindungsverhältnisse verglichen mit relevanten Zwischenprodukten in metallorganisch katalysierten Reaktionen, wie der Hydrosilylierung, der Synthese von Siliziumpolymeren mittels Dehydrierung von Silanen und verwandter Übergangsmetall-katalysierter Reaktionen von Interesse.<sup>[61,62]</sup> Die Verbindungsklasse der Tantalocensilyldihydrid- und der verwandten Niobocensilyldihydrid-Komplexe konnte erstmals von Curtis *et al.* erschlossen werden.<sup>[197]</sup> Ziel war hierbei die Untersuchung der C-D-Bindungsspaltung von Benzol- $d_6$  durch die Beobachtung von H/D-Austauschreaktionen zwischen Benzol- $d_6$  und verschiedenen Hydrosilanen, welche durch die Metallocen-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MH}_3]$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) katalysiert werden sollten. Bereits zuvor konnte gezeigt werden, dass diese Komplexe in der Lage sind C-H Bindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe zu spalten.<sup>[199–201]</sup> In Gegenwart von Dimethylphenylsilan bildete sich jedoch  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{H})_2(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2)]$  ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ).<sup>[197]</sup> Diese Komplexe stellen die ersten Beispiele von Metallocensilylhydriden mit Niob, bzw. Tantal als Zentralatom dar. Die Produkte bilden sich hierbei aus dem Trihydrid-Komplex durch reduktive  $\text{H}_2$ -Eliminierung und anschließender Si-H-Insertion der koordinativ ungesättigten  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{H})]$ -Spezies.<sup>[197,202]</sup> Anschließend wurden diese beiden Verbindungsklassen von verschiedenen Arbeitsgruppen um eine Vielzahl weiterer Beispiele ausgebaut und untersucht.<sup>[132–134,202–208]</sup> Neben einer detaillierten theoretischen Studie von Fan und Lin beschäftigte sich vor allem die Arbeitsgruppe um Nikonov mit der Analyse der Bindungsverhältnisse in diesen Metallocensilyldihydrid- und den verwandten Metallocenbissilylhydrid-Komplexen.<sup>[132–134,206–212]</sup> Ähnlich wie in dieser Arbeit wurden hierfür Studien an einer Reihe von Komplexen durchgeführt, die Silylsubstituenten unterschiedlicher Elektronegativitäten aufweisen. Da sich die strukturellen und spektroskopischen Daten einiger dieser Komplexe nicht anhand der Rehybridisierung der Hybridorbitale des Silylliganden, bzw. mittels der Bentschen Regel erklären ließen, schlussfolgerten Nikonov *et al.*, dass sich die Bindungsszenarien dieser Komplexe nicht mit dem bereits erwähnten, modifizierten DCD-Modell beschreiben lassen.<sup>[132,209,210]</sup> Hierbei wurde angenommen, dass lediglich die Elektronegativität des  $X_t$ -Substituenten einen Einfluss auf die Rehybridisierung der Si-Hybridorbitale nimmt. Um die Beobachtungen zu erklären, wurde das Konzept der Interligand Hypervalent Interactions (IHI) eingeführt, welches sich von dem bisher beschriebenen Bindungskonzept im Wesentlichen durch eine  $\sigma(\text{M-H}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-X}_t)$ -Donation unterscheidet. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 gezeigt wurde, erwies sich die Bentsche Regel zur Prognose der Rehybridisierung der Hybridorbitale des Siliziumatoms in  $\sigma$ -Hydrosilanmangan-Komplexen jedoch als inadäquat. Dieser

Befund ist unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Alabugin *et al.* nicht verwunderlich, da die Rehybridisierung neben der Elektronegativität auch vom kovalenten Radius des  $X_t$ -Substituenten abhängt.<sup>[142,143]</sup> Des Weiteren wurden auch Packungseffekte und intramolekulare sterische Wechselwirkungen bei den strukturellen Analysen vollständig vernachlässigt.

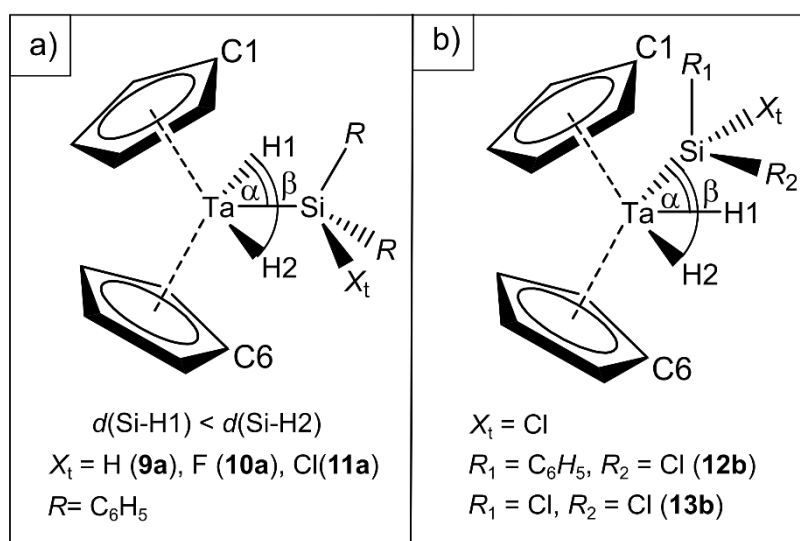
Die nachfolgende Diskussion soll daher zunächst klären, ob und inwiefern die Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{Si}X_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $X_t = \text{H}$  (**9**),  $\text{F}$  (**10**),  $\text{Cl}$  (**11**)) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**11**), **2** (**12**), **3** (**13**)) nichtklassische Ta-H $\cdots$ Si-Wechselwirkungen aufweisen und wo diese Komplexe entlang der Reaktionskoordinate einer oxidativen Addition des Hydrosilans einzuordnen sind. Anschließend wird der Einfluss der Silylsubstituenten näher betrachtet, um zu klären, ob sich die Bindungsverhältnisse durch ein vereinheitlichendes Bindungskonzept auf Basis des modifizierten DCD-Modells beschreiben lassen, oder ob zusätzliche Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Hierfür wird zunächst auf die Molekülstrukturen und nachfolgend auf die spektroskopischen Daten eingegangen. Die experimentelle Bestimmung der  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten war für die von Nikonov *et al.* hauptsächlich untersuchten Niobocensilyldihydrid- und Niobocensilylhydrid-Komplexen aufgrund des großen Quadrupolmoments von  $^{93}\text{Nb}$  ( $s = 9/2$ ,  $Q = -32(2) \text{ fm}^{-2}$ )<sup>[213]</sup> nicht möglich.<sup>[132,212]</sup> Deshalb werden die  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Tantalocensilyldihydrid-Komplexe in der nachfolgenden Analyse detailliert betrachtet. Hierfür wurde das Vorzeichen der Kopplungskonstanten von **9** und **10** experimentell bestimmt. Ergänzend zur experimentellen Untersuchung der Verbindungen **9-13**, wurden zudem DFT-Rechnungen durchgeführt, um die Tragfähigkeit der Interpretation der experimentellen Ergebnisse zu unterstützen.

### 2.2.1 Strukturelle Studien

Die Strukturen der Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{Si}X(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $X = \text{H}$  (**9**),  $\text{F}$  (**10**),  $\text{Cl}$  (**11**)) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**11**), **2** (**12**), **3** (**13**)) weisen eine gewinkelte Anordnung der Cyclopentadienylliganden in axialer Position auf (siehe Abbildung 2.15). Die daraus resultierenden Grenzorbitale des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}]$ -Fragments diktieren die restlichen Liganden in die äquatoriale Ebene.<sup>[214]</sup> Der Winkel zwischen den beiden Liganden, welche die lateralen Positionen einnehmen, beträgt hierbei lediglich ca.  $120^\circ$ . Fan *et al.* untersuchten die verwandten Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})(\text{SiCl}_n\text{H}_{3-n})_2]$  ( $n = 0\text{-}3$ ) anhand von DFT-Rechnungen und konnten durch Betrachtung des Laplacians der Elektronendichte ( $-\nabla^2\rho$ ) eine Polarisierung der Elektronendichte eines Wasserstoffatoms in Richtung des Silylliganden nachweisen.<sup>[206]</sup> Diese Polarisierung wurde aufbauend auf den Schlussfolgerungen von Nikonov *et al.* als Beleg für die Existenz nichtklassischer Si $\cdots$ H-Wechselwirkungen interpretiert. Jedoch ist unter Berücksichtigung der  $d(\text{Si-H})$ -Abstände fraglich, ob es sich hierbei wirklich um attraktive nichtklassische Wechselwirkungen handelt oder ob die Polarisierung der Elektronendichte des Wasserstoffatoms lediglich aus der räumlichen Nähe zum Siliziumatom resultiert, welche durch die Koordination in der äquatorialen Ebene erzwungen wird.

Des Weiteren treten die Komplexe **9-13** in Form zweier Stereoisomere auf, welche sich durch die Koordination des Silylliganden in der äquatorialen Ebene in der zentralen (Konfiguration a)) und der lateralen Position (Konfiguration b)) unterscheiden lassen (Abbildung 2.15). Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnten in den Syntheseprodukten immer beide Stereoisomere nachgewiesen werden, jedoch unterschied sich das Stoffmengenverhältnis der Stereoisomere in Abhängigkeit vom jeweiligen Silylliganden deutlich (siehe Kapitel 6.1.1.1). Hierdurch konnte beispielsweise gezeigt werden, dass bei der Synthese von **9**, **10** und **11** unter den im Kapitel 6.1.1.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen die

Bildung der Produkte mit Konfiguration a) bevorzugt wird, während die Synthesen von **12** und **13** hauptsächlich Produkte der Konfiguration b) hervorbrachten. Im Folgenden werden diese beiden Konfigurationen a) und b) durch den Zusatz des entsprechenden Buchstabens zur Verbindungsnummerierung kenntlich gemacht. Lediglich im Fall von **13** konnten durch fraktionierte Kristallisation sowohl **13a**, als auch **13b** in Reinform isoliert und kristallisiert werden. Jedoch verhinderte die ausgeprägte Fehlordnung von **13a** die Generierung eines brauchbaren Strukturmodells. Die Kristallpackung von **12b** weist zwei unabhängige Moleküle auf, welche, wie es auch schon bei den Hydrosilanmangan-Komplexen praktiziert wurde, anhand der Abkürzungen **12b-A** und **12b-B** unterschieden werden.



**Abbildung 2.15:** Schematische Darstellung der Tantalocensilyldihydrid-Komplexe. Die untersuchten Verbindungen weisen, bezogen auf die Koordinationsumgebung des Tantalatoms, zwei unterschiedliche Konfigurationsisomere a) und b) auf. Strukturell untersucht wurden die Verbindungen **9a**, **10a** und **11a** mit dem Silylliganden in zentraler Position und **12b** und **13b** mit dem Silylliganden in lateraler Position in der äquatorialen Ebene (Ta,Si,H1,H2-Ebene).

Die folgende Diskussion beinhaltet die Analyse der Strukturmodelle von **9-11a**, **12b** und **13b** hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse. Die experimentellen Details hierzu, sowie die kristallographischen Daten und Parameter (Tabellen 6.12-6.14), Darstellungen der Strukturmodelle (Abbildungen 6.18-6.22), fraktionale Koordinaten, als auch die isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren (Tabellen 6.15-6.24) sind im Kapitel 6.2.2 zu finden. Bezüglich der Nummerierung der Wasserstoffatome ist anzumerken, dass der H1-Ligand stets durch den kürzeren  $d(\text{Si-H})$ -Abstand definiert ist. Die komplementären DFT-Rechnungen wurde von Herrn Priv. Doz. Dr. Georg Eickerling mit dem Programm ADF 2016 unter Verwendung des PBE0-Funktional und dem in ADF implementierten TZ2P-Basissatzes durchgeführt.<sup>[121,122,124–126,157]</sup> Zusätzlich wurde analog zu Kapitel 2.2.1 eine NBO-Analyse der freien Hydrosilane in der Komplexgeometrie durchgeführt, um Rückschlüsse mittels der Hybridisierung der NBOs der Si-H-Bindungen dieser Silane auf deren oxidative Addition zuzulassen.

## 2.2 Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung klassischer Tantalocensilyldihydrid-Komplexe

Verbindung	<b>9a</b>	<b>10a</b>	<b>11a</b>	<b>12b-A</b>	<b>12b-B</b>	<b>13b</b>
$d(\text{Ta-Si})_{\text{exp}}$ [Å]	2,601(1)	2,591(1)	2,597(1)	2,547(1)	2,554(1)	2,542(1)
$d(\text{Ta-Si})_{\text{theo}}$ [Å]	2,631	2,609	2,628	2,577	2,576	2,564
$d(\text{Si-H1})_{\text{exp}}$ [Å]	2,14(2)	2,12(3)	2,12(3)	1,99(4)	1,95(5)	1,99(4)
$d(\text{Si-H1})_{\text{theo}}$ [Å]	2,234	2,230	2,263	2,084	2,082	2,115
$d(\text{Si-H2})_{\text{exp}}$ [Å]	2,50(2)	2,44(3)	2,49(3)	3,61(5)	3,56(5)	3,59(4)
$d(\text{Si-H2})_{\text{theo}}$ [Å]	2,460	2,415	2,453	3,691	3,688	3,673
$d(\text{Ta-H1})_{\text{exp}}$ [Å]	1,67(2)	1,61(3)	1,69(3)	1,79(4)	1,62(5)	1,74(4)
$d(\text{Ta-H1})_{\text{theo}}$ [Å]	1,746	1,743	1,741	1,779	1,778	1,773
$d(\text{Ta-H2})_{\text{exp}}$ [Å]	1,63(2)	1,65(3)	1,63(3)	1,74(6)	1,60(6)	1,71(4)
$d(\text{Ta-H2})_{\text{theo}}$ [Å]	1,734	1,739	1,734	1,731	1,731	1,727
$d(\text{Si-X})_{\text{exp}}$ [Å]	1,45(2)	1,627(2)	2,155(1)	2,148(2)	2,153(2)	2,111(1)
$d(\text{Si-X})_{\text{theo}}$ [Å]	1,503	1,641	2,135	2,128	2,128	2,110
$\alpha_{\text{exp}}$ [°]	55(1)	55(2)	55(2)	51(2)	50(2)	51(2)
$\alpha_{\text{theo}}$ [°]	57	58	58	53	53	55
$\beta_{\text{exp}}$ [°]	123(1)	121(2)	122(2)	114(2)	116(2)	114(2)
$\beta_{\text{theo}}$ [°]	122	121	123	117	117	116

**Tabelle 2.6:** Experimentelle und berechnete Atomabstände der Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b** in Ångström. Die Verbindung **12b** weist im Festkörper zwei unabhängige Moleküle auf, welche, entsprechend dem im Anhang zu findenden Strukturmodell (siehe Abbildung 6.21), als **12b-A** und **12b-B** bezeichnet wurden.

Die relevanten Atomabstände der Strukturmodelle von **9-11a**, **12b** und **13b** sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst. Die Ergebnisse der NBO-Analyse sind in Tabelle 2.7 zu finden. Durch die strukturelle Betrachtung der Hydrosilanmangan-Komplexe im Kapitel 2.2.1 konnte der  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstand als primärer struktureller Parameter zur Einordnung der Verbindungen **1-7** entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition des Hydrosilans an das Metallfragment identifiziert werden. In diesem Zusammenhang konnte durch die Variation der Silansubstituenten gezeigt werden, dass die  $d(\text{M-Si})$ -Abstände, je nach Einfluss des  $X_t$ -Substituent auf die Hybridisierung der Hybridorbitale am Siliziumatom, erheblich zwischen 2,391(12) Å für **1** und 2,254(1) Å für **7** divergieren. Im Gegensatz zu diesem Beispiel führt die Substitution des Wasserstoffs des Silylliganden von **9a** ( $d(\text{Ta-Si}) = 2,601(1)$  [2,631] Å) durch Fluor ( $d(\text{Ta-Si}) = 2,591(1)$  [2,609] Å für **10a**) und Chlor ( $d(\text{Ta-Si}) = 2,597(1)$  [2,628] Å für **11a**) nur zu einer geringfügigen Änderung des  $d(\text{Ta-Si})$ -Abstands, obwohl die  $\%s(\text{Si})$ - und  $\%p(\text{Si})$ -Werte der NBOs der Si-H-Bindungen der freien Silane, deren Strukturparameter in der jeweiligen Komplexgeometrie fixiert wurden, signifikante Unterschiede aufweisen ( $\%s(\text{Si}) = 20,63$  ( $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ); 24,03 ( $\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ); 22,62 ( $\text{HSiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ );  $\%p(\text{Si}) = 78,54$  ( $\text{H}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ); 75,42 ( $\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ); 77,03 ( $\text{HSiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ )). Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die Tantal-Silizium-Bindungen in diesen Komplexen bereits annähernd vollständig ausgebildet sind, weshalb die Verbindungen **9a-11a** als klassische Silylhydride aufgefasst werden können.

Die Asymmetrie der Silylkoordination bezüglich der  $C_{2v}$ -Symmetrie des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2]$ -Fragments kommt durch den sterischen Anspruch der  $\text{SiX}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Liganden zustande. Der Silylligand nimmt hierbei nicht die Position in der (Ta1,H1,H2)-Ebene mittig zwischen den beiden Hydridliganden ein sondern ist innerhalb dieser Ebene etwas seitlich versetzt, um die sterische Wechselwirkung zwischen den

## 2.2 Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung klassischer Tantalocensilyldihydrid-Komplexe

Verbindung	H <sub>2</sub> Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	HSiF(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	HSiCl(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	HSiCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	HSiCl <sub>3</sub>
%s(Si) <sup>a</sup>	23,98	27,04	25,99	28,73	31,95
%p(Si) <sup>a</sup>	75,17	71,72	73,05	70,18	66,94
%s(Si) <sup>b</sup>	20,63	24,03	22,62	26,29	30,82
%p(Si) <sup>b</sup>	78,54	75,42	77,03	73,06	68,52

**Tabelle 2.7:** %s- und %p- Beiträge der NBOs der Si-H-Bindung der Hydrosilane <sup>a</sup>nach der Geometrieoptimierung, <sup>b</sup>in der Geometrie der Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b**.

Silylsubstituenten und den Wasserstoffatomen der C1- und C6-Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe zu minimieren. Im Gegenzug nimmt ein Phenylligand eine Position ein, welche nahezu durch die *trans*-Position zum kürzeren Si···H-(Ta)-Abstandvektor innerhalb der (Ta1,H1,H2)-Ebene beschrieben werden kann. Die Asymmetrie der Koordination des Silylliganden kommt daher nicht durch nichtklassische Si···H1-Wechselwirkungen zustande, sondern lediglich durch die Minimierung der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Siliziumsubstituenten und den Liganden des [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ta(H)<sub>2</sub>]-Fragments. Entsprechend den nahezu gleichbleibenden *d*(Ta-Si)-Abständen sind auch die *d*(Ta-H)-Abstände (*d*(Ta-H1) = 1,67(2) [1,746] Å (**9a**); 1,61(3) [1,743] Å (**10a**); 1,69(3) [1,741] Å (**11a**); *d*(Ta-H2) = 1,63(2) [1,734] Å (**9a**); 1,65(3) [1,739] Å (**10a**); 1,63(3) [1,734] Å und die *d*(Si-H)-Abstände (*d*(Si-H1) = 2,14(2) [2,234] Å (**9a**); 2,12(3) [2,230] Å (**10a**); 2,12(3) [2,263] Å (**11a**); *d*(Si-H2) = 2,50(2) [2,460] Å (**9a**); 2,44(3) [2,415] Å (**10a**); 2,49(3) [2,453] Å) unter Berücksichtigung der Standardabweichung nicht zu unterscheiden. Die Öffnungswinkel betragen  $\beta$  = 123(1) [122] ° für **9a**, 121(2) [121] ° für **10a** und 122(2) [123] ° für **11a**.

Eine Verringerung des sterischen Anspruchs des Silylliganden, wie sie beispielsweise durch Chlorsubstitution der Phenylsubstituenten erzielt werden kann führt zu einer bevorzugten Koordination des Silylliganden in der lateralen Position. Beispiele hierfür stellen die Verbindungen **12b** und **13b** dar. Hierbei befindet sich eine Silizium-Chlor-Bindung in der (Ta,H1,H2)-Ebene. Aufgrund der resultierenden sterischen Wechselwirkung zwischen dem Silylliganden und dem [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ta(H)<sub>2</sub>]-Fragment rückt der Silylligand im Vergleich zu den lateralen Hydridliganden der Verbindungen, welche in der Konfigurationsisomerie a) auftreten, in eine zentralere Position. Infolgedessen weisen die Komplexe in der Konfigurationsisomerie b) relativ kleine Öffnungswinkel ( $\beta$  = 114(2) [117] ° (**12b-A**), 116(2) [117] ° (**12b-B**), 114(2) [116] ° (**13b**)) und Silizium-Wasserstoff-Abstände (*d*(Si-H1) = 1,99(4) [2,084] Å (**12b-A**), 1,95(5) [2,082] Å (**12b-B**), 1,99(4) [2,115] Å (**13b**)) auf. Die Tantal-Silizium-Abstände betragen *d*(Ta-Si) = 2,547(1) [2,577] Å für **12b-A**, 2,554(1) [2,576] Å für **12b-B** und 2,542(1) [2,564] Å für **13b**. Dies sind die kürzesten *d*(Ta-Si)-Abstände, die bisher in Übergangsmetall-Komplexen gemessen wurden. Des Weiteren ist festzuhalten, dass auch in diesen Verbindungen die Änderung des Tantal-Silizium-Abstands infolge der Chlorsubstitution des Phenylliganden von **12b** nur marginal ausfällt, obwohl die NBO-Analyse der in der Komplexgeometrie fixierten freien Hydrosilane signifikanten Unterschiede bezüglich der Hybridisierung der Siliziumhybridorbitale belegt (%s(Si) = 26,29 (HSiCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)), 30,82 (HSiCl<sub>3</sub>), %p(Si) = 73,06 (HSiCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)); 68,52 (HSiCl<sub>3</sub>)). Daher sind die kürzeren Tantal-Silizium-Abstände von **12b** und **13b** verglichen mit **9a-11a** vermutlich lediglich auf die Änderung der Konfigurationsisomerie zurückzuführen und nicht auf eine durch die Chlorsubstitution des Silylliganden hervorgerufene Progression der oxidativen Addition. Des Weiteren sind die Tantal-Wasserstoff-Abstände (*d*(Ta-H1) = 1,79(4) [1,779] Å (**12b-A**), 1,62(5) [1,778] Å (**12b-B**), 1,74(4) [1,773] Å; *d*(Ta-H2) = 1,74(6) [1,731] Å (**12b-A**), 1,60(6) [1,731] Å (**12b-B**), 1,71(4) [1,727] Å)

vergleichbar mit dem des klassischen Tantalhydrids  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_3]$  ( $d(\text{Ta-H}) = 1,774(3) \text{ \AA}$ ).<sup>[215]</sup> Die experimentellen und theoretischen  $d(\text{Ta-H})$ -Abstände der Verbindungen **9a-11a** sind sogar allesamt kürzer als die des Tantalocentrihydrids. Diese Beobachtungen bekräftigt die Vermutung, dass die Verbindungen **9a-11a**, **12b** und **13b** dem Ende der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition des Hydrosilans und daher den klassischen Silylhydriden zuzuordnen sind. Unterschiede bezüglich der  $\text{sp}^x$ -Hybridisierung am Siliziumatom machen sich anhand der strukturellen Daten in den Komplexen **12b** und **13b** primär durch eine Verkürzung des Abstands zwischen dem Siliziumatom und dem Chloratom in der (Ta,H1,H2)-Ebene von 2,148(2) [2,128] Å für **12b-A**, bzw. 2,153(2) [2,128] Å für **12b-B** auf 2,111(1) [2,110] Å für **13** bemerkbar. Diese Beobachtung liefert ein eindeutiges Indiz gegen die Existenz von Interligand Hypervalent Interactions (IHI) in diesen Verbindungen, da gemäß diesem Konzept kürzere  $d(\text{Ta-Si})$ -Abstände mit einer stärkeren  $\sigma(\text{M-H}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-X}_i)$ -Donation einhergehen, welche eine Vergrößerung des  $d(\text{Si-Cl})$ -Abstands zur Folge hätte. In der Reihe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**11a**), 2 (**12b**), 3 (**13b**)) ist jedoch ein inverser Trend, bzw. eine simultane Verkürzung der  $d(\text{Ta-Si})$ - und  $d(\text{Si-Cl})$ -Abstände zu beobachten. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 diskutiert wurde, beruht die Verkürzung des  $d(\text{Si-Cl})$ -Abstands auf einer Erhöhung des  $\%s(\text{Si})$ -Charakters der Si-Cl-Bindung, welche bereits anhand einer NBO-Analyse der freien Hydrosilane nachvollzogen werden kann.

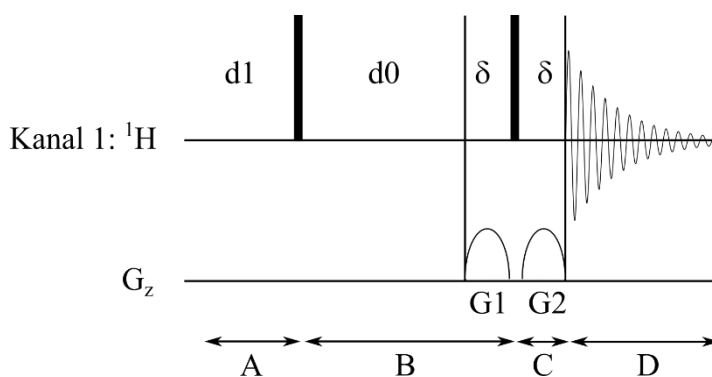


## 2.2.2 NMR-spektroskopische Studien

### 2.2.2.1 Analyse der $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante klassischer Tantalocensilyldihydrid-Komplexe

Ähnlich wie in Kapitel 2.1.3.2 werden im Folgenden die Kopplungskonstanten der Tantalocensilyldihydrid-Komplexe **9-11a**, **12b** und **13b** zur Analyse der nichtklassischen Wechselwirkungen in diesen Verbindungen herangezogen. Die Beträge der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten wurden mit  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen ermittelt (siehe Kapitel 6.1.2.1).

Die Verbindungen **9a** und **10a** wurden zudem anhand von 2D-NMR-Experimenten untersucht, um Informationen über das Vorzeichen der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten zu erhalten. Die Vorzeichenbestimmung der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von **10a** erfolgte analog zu **2** (siehe Kapitel 2.1.3.2) durch ein  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -HMQC-Experiment und wird daher an dieser Stelle nicht ausführlich beschrieben. Die experimentellen Details zu dieser Messung sind dem Experimententeil (siehe Kapitel 6.1.2.3.1) zu entnehmen. Zur Bestimmung des Vorzeichens der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von **9a** wurde ein  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Experiment durchgeführt, welches sich bereits bei der Vorzeichenbestimmung der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von **1** bewährt hat.<sup>[101,216]</sup> Da diese Methode in dieser Arbeit bisher nicht behandelt wurde, wird im Folgenden kurz auf das Messprinzip des verwendeten  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Experiments eingegangen. Auch in diesem Fall wird für die quantenmechanische Beschreibung der Vorgänge während eines solchen Experiments auf weiterführende Literatur verwiesen.



**Abbildung 2.16:** (in Anlehnung an Ref [191]): Pulssequenz (cosygpqf) zur Bestimmung des Vorzeichens der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von **9** anhand eines  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Experiments.

Abbildung 2.16 zeigt die verwendete Pulssequenz und die Unterteilung in die verschiedenen Teilabschnitte der Präparationsphase (A), Evolutionsphase (B), Kohärenztransferselektion (C) und der Detektionsphase (D):

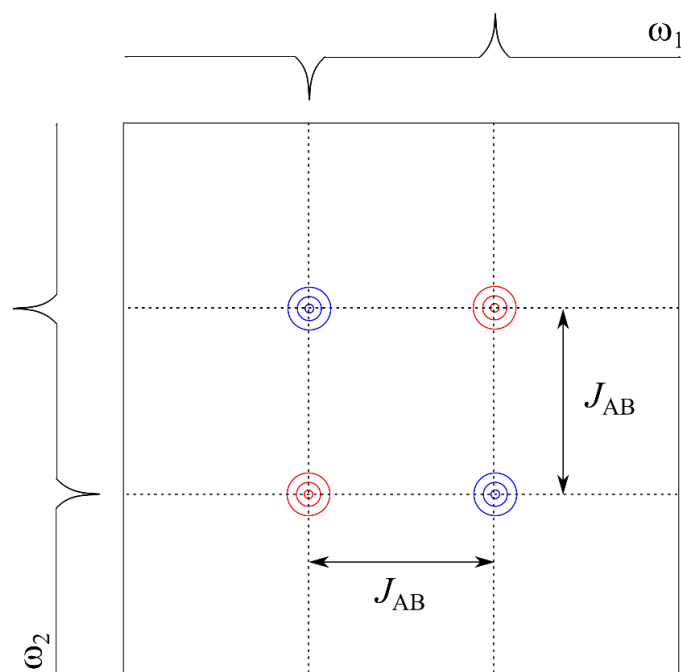
A: Durch eine Wartezeit d1 zwischen den einzelnen Messungen wird eine möglichst vollständige longitudinale Magnetisierung der Probe vor dem ersten Puls durch den Einfluss des externen Magnetfeldes gewährleistet.

B: Durch einen  $90^\circ$ -Puls wird eine transversale Magnetisierung der  $^1\text{H}$ -Kerne angeregt, welche sich unter dem Einfluss der Larmorpräzession und der Kopplung zu benachbarten Kernen entwickelt (siehe Ref [192], vgl. S. 194-204).

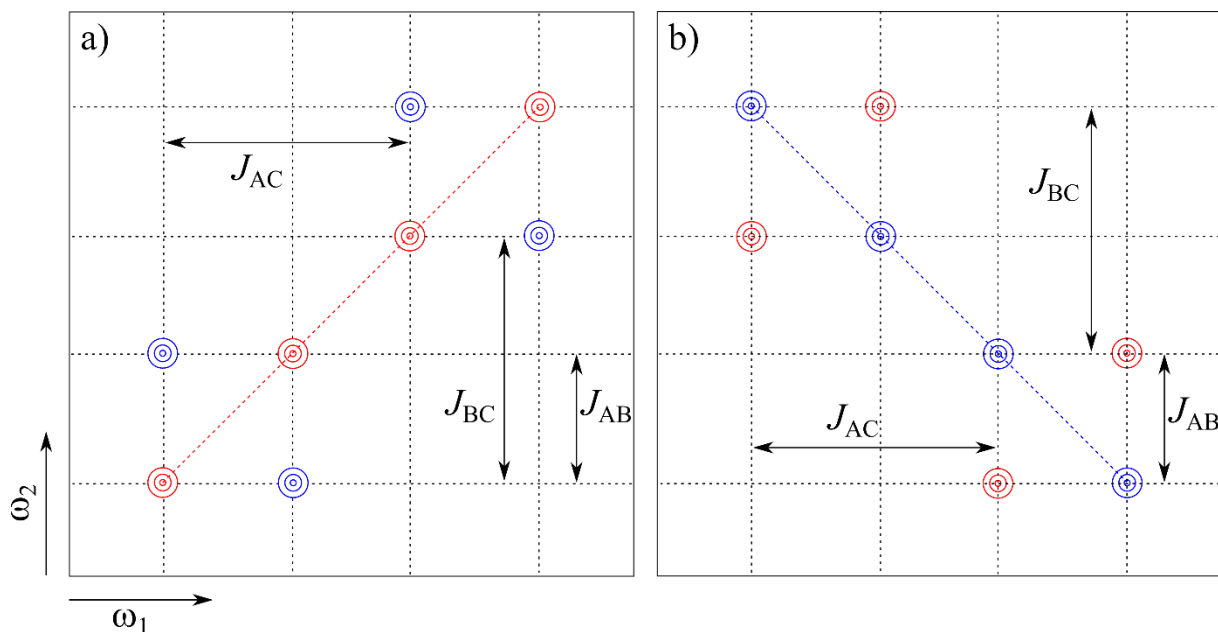
C: Zu Beginn dieses Abschnitts wird ein weiterer 90°-Puls durchgeführt. In Kombination mit den Feldgradienten G1 und G2 werden ungewollte Kohärenztransferübergänge eliminiert (siehe Ref [192], vgl. S. 370-377, 397-418).

D: In dieser Phase erfolgt die Signaldetektion.

Zwei benachbarte  $^1\text{H}$ -Kerne A und B, deren Spins sich während der Evolutionszeit unter dem Einfluss der Kopplung und der Larmorpräzession des jeweils anderen entwickeln, ergeben im 2D-Spektrum eines  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Experiments ein Kreuzpeakmultipllett, welches sich aus den beiden gegenphasigen Dubletts der eindimensionalen Spektren in der  $\omega_1$ - und  $\omega_2$ -Dimension zusammensetzt (Ref [192], vgl. S. 153-160, 194-199). Eine solche gegenphasige quadratische Signalanordnung ist in Abbildung 2.17 gezeigt. Entlang der  $\omega_1$ - und  $\omega_2$ -Achse sind die einzelnen Signale dieses Multipletts durch die Kopplungskonstante  $J_{AB}$  voneinander getrennt. In Verbindung 9 entwickeln sich die Spins der Protonen A und B, die während des  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Experiments angeregt werden, jedoch zusätzlich unter dem Einfluss des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns C. Dieses Siliziumisotop ist zwar NMR-aktiv, wird jedoch während des Experiments nicht angeregt und liefert daher nur einen passiven Spinbeitrag, da sich der Spinzustand nicht ändert. Das COSY-Spektrum eines solchen Dreispinsystems H(A)-Si(C)-H(B) weist zwei Kreuzpeakmultipletts auf, deren Anordnung abhängig vom Vorzeichen der  $J_{AC}$ -Kopplungskonstante relativ zur  $J_{BC}$ -Kopplungskonstante ist. Daher lässt sich anhand der Anordnung der Kreuzpeakmultipletts im COSY-Spektrum eines Dreispinsystems, wie sie schematisch in Abbildung 2.18 dargestellt ist, unter der Voraussetzung, dass das Vorzeichen der  $J_{BC}$ -Kopplungskonstante bekannt ist, das Vorzeichen der  $J_{AC}$ -Kopplungskonstante bestimmen. Eine positive Steigung der Verbindungslinie zwischen den Kreuzpeakmultipletts signalisiert, dass die Kopplungskonstanten dasselbe Vorzeichen besitzen, während eine negative Steigung aus unterschiedlichen Vorzeichen resultiert.

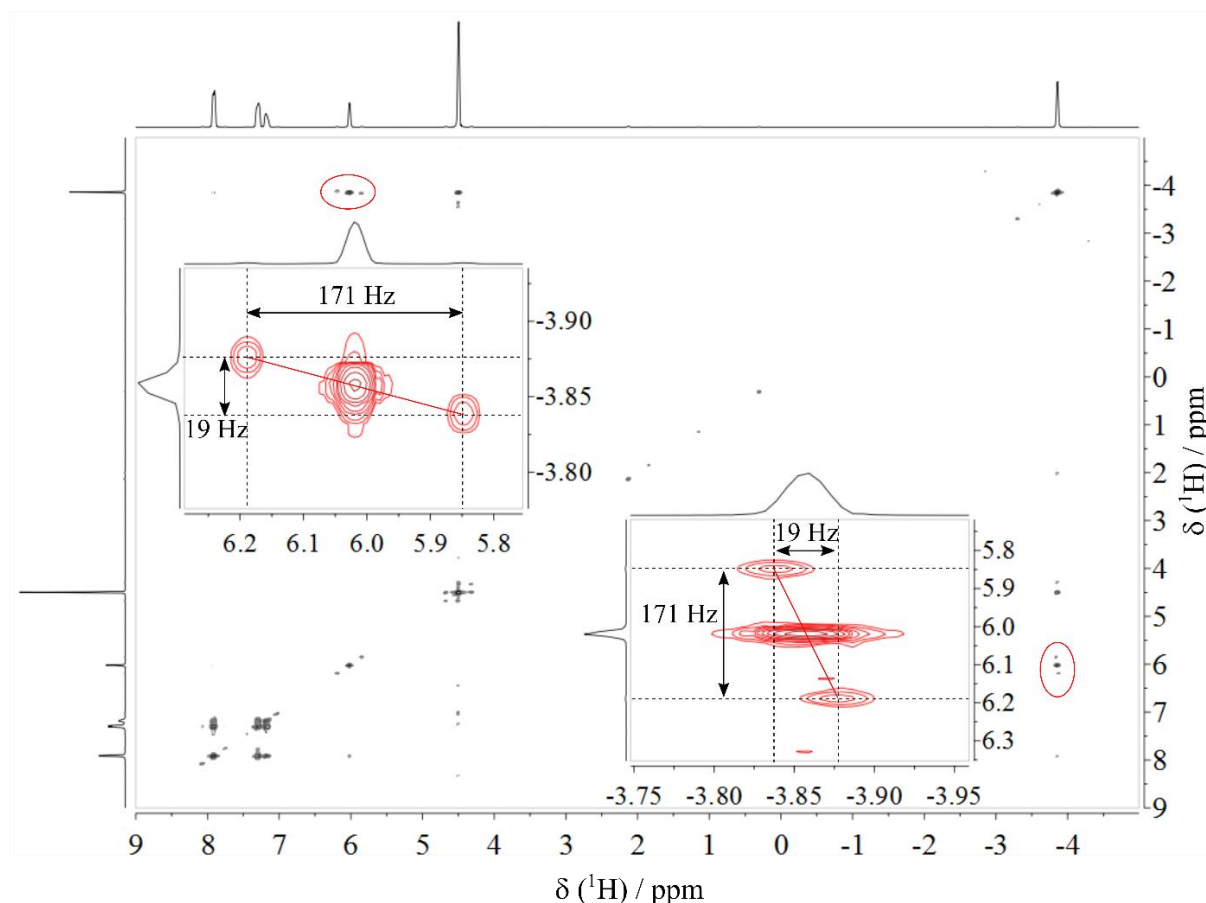


**Abbildung 2.17:** Schematische Darstellung eines Kreuzpeakmultipletts im COSY-Spektrum eines homonuklearen Zweispinsystems. Positive und negative Konturlinien sind in rot, bzw. blau dargestellt.



**Abbildung 2.18:** Schematische Darstellung von Kreuzpeakmultiplikts im COSY-Spektrum eines Dreispinsystems A-C-B. Während A und B homonukleare Kerne repräsentieren, welche bei der Messung durch elektromagnetische Anregung ihren Spinzustand ändern, liefert Kern C einen passiven Spinbeitrag. Die Anordnung der Kreuzpeakmultiplikts, bzw. die Steigung der Verbindungslinie zwischen den Kreuzpeakmultiplikts ist dabei abhängig von den Vorzeichen der Kopplungskonstanten: a)  $J_{AC}$  und  $J_{BC}$  besitzen dasselbe Vorzeichen. Folglich weist die Verbindungslinie eine positive Steigung auf. b)  $J_{AC}$  und  $J_{BC}$  weisen unterschiedliche Vorzeichen auf, was sich durch eine Verbindungslinie zwischen den Kreuzpeakmultiplikts mit negativer Steigung bemerkbar macht. Positive und negative Konturlinien sind in rot, bzw. blau dargestellt.

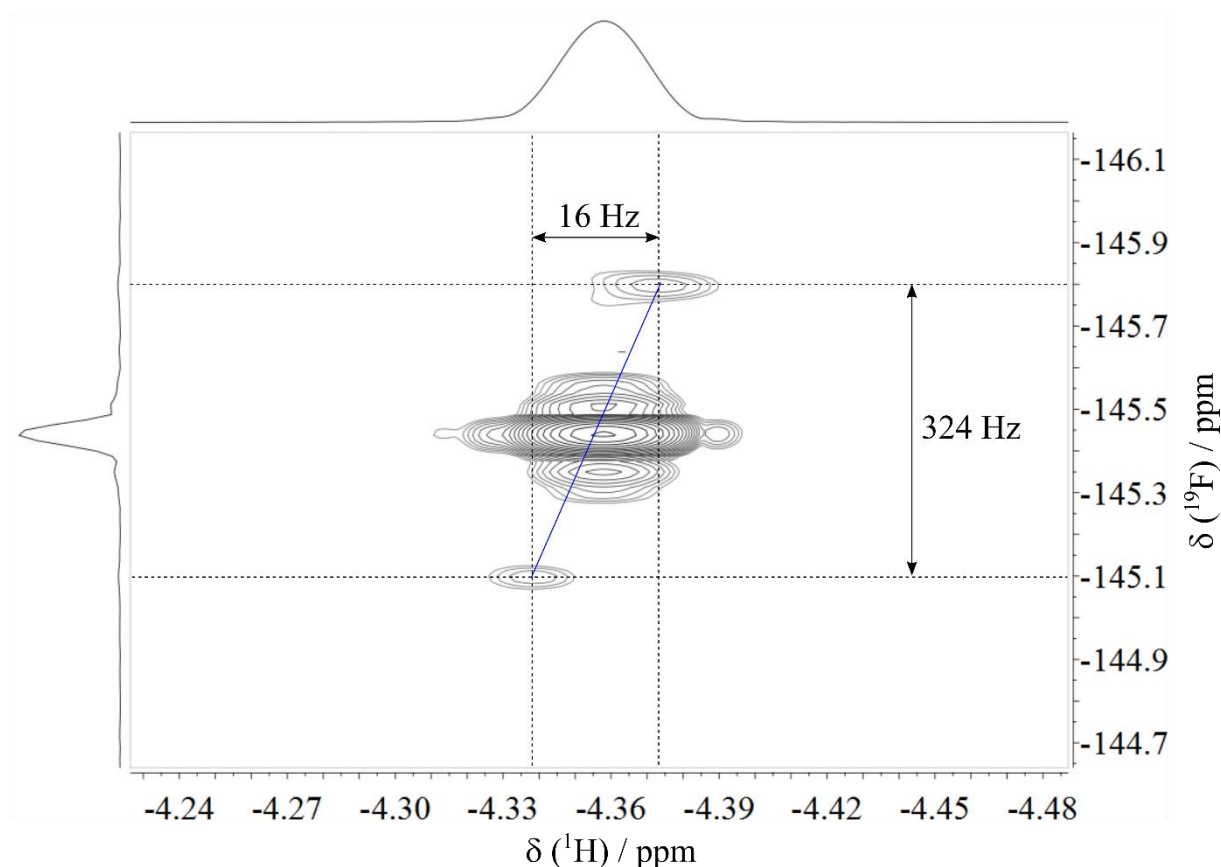
Abbildung 2.19 zeigt das  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von **9a** in Toluol- $d_8$ . Im Gegensatz zu den Ergebnissen der strukturellen Untersuchungen mittels Einkristallröntgenbeugung kann aufgrund dynamischer Prozesse in Lösung anhand NMR-spektroskopischer Methoden nicht zwischen den beiden hydridischen Protonen des Tantalatoms unterschieden werden. Die eindimensionalen NMR-Spektren zeigen demzufolge nur ein hydridisches Signal. Sowohl die hydridischen Protonen, als auch das terminale Proton am Silylrest wechselwirken über skalare Spin-Spin-Kopplung mit den  $^{29}\text{Si}$ -Kernen, was sich durch Seitenbanden der entsprechenden Peaks bei  $\delta = -3,90$  ppm ( $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 19$  Hz) und  $\delta = 5,98$  ppm ( $J(\text{Si}, \text{H}_t) = 171$  Hz) in den eindimensionalen Spektren bemerkbar macht. Im  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ergeben sich aufgrund dieser Kopplungen im Dreispinsystems A( $^1\text{H}$ )-C( $^{29}\text{Si}$ )-B( $^1\text{H}_t$ ) die Kreuzpeakmultiplikts {5,98; -3,90} ppm und {-3,90; 5,98} ppm. Diese treten jeweils als Tripletts auf, deren schwächere Seitenbanden in Richtung der Achsen durch die jeweiligen  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungen separiert sind. Da die Isotopensignatur von  $^{29}\text{Si}$  (4,685 %) wesentlich geringer ist als die Summe der Isotopensignaturen der beiden NMR-inaktiven Isotope  $^{28}\text{Si}$  (92,223 %) und  $^{30}\text{Si}$  (3,092 %) findet nur zum Teil eine Aufspaltung des Hauptpeaks durch die  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungen statt. Aufgrund des fehlenden Kernspins von  $^{28}\text{Si}$  und  $^{30}\text{Si}$  können diese Kerne nicht über skalare Spin-Spin-Kopplung mit den Protonen Teil eine Aufspaltung des Hauptpeaks durch die  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungen statt. Aufgrund des fehlenden Kernspins von  $^{28}\text{Si}$  und  $^{30}\text{Si}$  können diese Kerne nicht über skalare Spin-Spin-Kopplung mit den Protonen höhere Intensität aufweist. Trotzdem lässt sich anhand der Kreuzpeakmultiplikts, bzw. anhand der Steigung der Verbindungslinie, welche in Abbildung 2.19 in rot dargestellt ist, eine Aussage über das Vorzeichen der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante treffen. Aufgrund der negativen Steigung der



**Abbildung 2.19:**  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von **9a** in Toluol- $d_8$ . Die rot markierten Kreuzpeaks sind in vergrößerter Darstellung nochmals gezeigt. Anhand der negativen Steigung der roten Verbindungslinie zwischen den Satellitensignalen lässt sich schlussfolgern, dass  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$  und  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_t)$  unterschiedliche Vorzeichen aufweisen.

Verbindungsline zwischen den Kreuzpeakmultiplikts kann geschlussfolgert werden dass die  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ - und  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_t)$ -Kopplungskonstanten unterschiedliche Vorzeichen aufweisen müssen. Unter der Annahme, dass die Kopplungskonstanten klassischer, kovalenter Si-H-Bindungen negativ sind, ergeben sich anhand des  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Experiments absolute Kopplungskonstanten von  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = +19 \text{ Hz}$  und  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_t) = -171 \text{ Hz}$ .<sup>[193,194]</sup>

Abbildung 2.20 zeigt das  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -HMQC-Spektrum von **10a**. Diese Messung unterscheidet sich von dem HMQC-Experiment unter 2.1.3.2 in erster Linie aufgrund der Kanaleinteilung. Unter 2.1.3.2 fand die Anregung der  $^{19}\text{F}$ -Kernspins im Probenkanal statt, während im vorliegenden Experiment die Quantenkohärenzen durch eine observable Magnetisierung der  $^1\text{H}$ -Kerne im Probenkanal gemessen wurden. Um die Empfindlichkeit eines HMQC-Experiments zu erhöhen, werden üblicherweise die Kerne mit einer größeren natürlichen Häufigkeit der NMR-aktiven Isotope dem Probenkanal zugeordnet. Aufgrund der ähnlichen Isotopensignatur der  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Kerne ( $^1\text{H}$ : 99,98 %;  $^{19}\text{F}$ : 100 %) wurde von dieser Vorgehensweise abgesehen, da die  $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -HMQC-Experimente sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolglos blieben. Diese Ergebnisse zeigten jedoch, dass der indirekte FID (Freier Induktionsabfall) sehr schnell abfällt, was auf ungünstige Relaxationszeiten



**Abbildung 2.20:**  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -HMQC-Spektrum von **10a** in Toluol- $d_8$ .

hinsichtlich des Auflösungsvermögens hindeutet. Dieses Problem bleibt zwar prinzipiell bei einem  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -HMQC-Experiment bestehen, allerdings konnte hierbei die Probenkopf-spezifische größere Empfindlichkeit gegenüber der Messung von  $^1\text{H}$ -Kernen ausgenutzt werden, wodurch letztendlich das Vorzeichen der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  (**10a**) bestimmt werden konnte. Da die Steigung der Verbindungslinie zwischen Satellitensignalen des Peaks, welcher im  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -HMQC-Spektrum in Abbildung 2.20 gezeigt wird, positiv ist, kann aufgrund der Ergebnisse dieser Messung geschlussfolgert werden, dass die  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ - und  $J(^{29}\text{Si}, ^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten die gleichen Vorzeichen aufweisen (Erläuterung: Siehe Kapitel 2.1.3.2). Wie bereits erwähnt wurde, belegen bisherige Messungen, dass die Kopplungskonstanten klassischer, kovalenter Si-F-Bindungen positiv sind.<sup>[193,194]</sup> Aufgrund dessen ergibt das  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -HMQC-Experiments von Verbindung **10a** eine absolute Kopplungskonstante von  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = +16$  Hz.

Tabelle 2.8 beinhaltet unter anderem die experimentellen  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Komplexe **9-11a**, **12b** und **13b**. Falls das Vorzeichen nicht durch zweidimensionale NMR-Experimente bestimmt werden konnte, sind die entsprechenden Werte als Betrag angegeben. Die theoretischen Daten basierend auf DFT-Rechnungen belegen allerdings, dass alle Kopplungskonstanten in Tabelle 2.8 ein positives Vorzeichen aufweisen. Dementsprechend ist die oxidative Addition der Si-H-Bindung der Hydrosilane an das Metallfragment in diesen Komplexen wesentlich weiter vorangeschritten als im Falle der in Kapitel 2.1 betrachteten Hydrosilanmangan-Komplexe, was bereits im Zusammenhang mit den strukturellen Daten in Kombination mit den Ergebnissen der NBO-Analyse belegt werden konnte. Während anhand der theoretischen Daten zwischen  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})_{\text{theo}}$  (21 Hz (**9a**), 12 Hz (**10a**), 20 Hz (**11a**))

und  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_2)_{\text{theo}}$  (16 Hz (**9a**), 21 Hz (**10a**), 22 Hz (**11a**)) von **9-11a** unterschieden werden kann, ist eine entsprechende Differenzierung mithilfe der experimentellen NMR-Spektren nicht möglich, da die Protonen H1 und H2 von Molekülen in der Konfiguration a) (siehe Abbildung 2.15) aufgrund der Dynamik in Lösung als chemisch äquivalent erscheinen. Die Experimente zeigen daher ein zeitlich gemittelttes Bild. Dementsprechend liegen die  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})_{\text{exp}}$ -Werte von **9a** (19 Hz), **10a** (16 Hz) und **11a** ( $|22,5|$  Hz) nahe am Mittelwert der jeweiligen  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_1)_{\text{theo}}$ - und  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_2)_{\text{theo}}$ -Kopplungskonstanten. Im Falle der Komplexe **12b** und **13b** werden Umlagerungsprozesse, welche die Protonen chemisch äquivalent erscheinen lassen, aufgrund der Konfiguration b) (siehe Abbildung 2.15) verhindert. Daher können die H1- und H2-Signale dieser Verbindungen getrennt analysiert werden. Prinzipiell kann also zwischen den experimentellen  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_1)_{\text{exp}}$ - ( $|29|$   $|31|$  Hz (**12b**),  $|38|$   $|39|$  Hz (**13b**)) und  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_2)_{\text{exp}}$ -Werten ( $[8]$  Hz (**12b**),  $[9]$  Hz (**13b**)) unterschieden werden. Aufgrund der Linienbreite der  $^2\text{H}$ -Signale und der betragsmäßig kleinen  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_2)$ -Kopplungskonstanten dieser beiden Komplexe, wie sie aufgrund der DFT-Rechnungen zu erwarten wären, konnten diese jedoch experimentell nicht bestätigt werden.

Verbindung	<b>9a</b>	<b>10a</b>	<b>11a</b>	<b>12b</b>	<b>13b</b>
$^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})_{\text{exp}}^a$	19	16	$ 22,5 $	$ 29 $	$ 38 $
$^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_1)_{\text{theo}}$	21	12	20	31	39
$^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_2)_{\text{theo}}$	16	21	22	8	9

**Tabelle 2.8:** Experimentelle und theoretische Werte der  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b**. <sup>a</sup>Gemessen in Toluol-*d*<sub>8</sub>.

Die experimentellen und theoretischen  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_1)$ -Kopplungskonstanten sind vergleichbar mit der von  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{H})(\text{SiCl}_3)]$  und im Falle der Verbindungen **9a**, **12b** und **13b** sogar größer als die entsprechenden  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_2)$ -Werte. Da es sich bei den Ta-H<sub>2</sub>-Bindungen aufgrund der strukturellen Studien nachweislich um klassische Metallhydridbindungen handelt, weisen alle Beobachtungen darauf hin, dass auch die Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b** den klassischen Silylhydrid-Komplexen zuzuordnen sind. Durch die Analyse der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten konnten demnach die Ergebnisse der strukturellen Studien und der NBO-Analysen dieser Verbindungen (siehe Kapitel 2.2.1) untermauert werden. Ein Zusammenhang zwischen den  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_1)$ -Kopplungskonstanten und den %s-Anteilen der NBOs der Si-H-Bindungen der freien Hydrosilane in der Komplexgeometrie der Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b** (Tabelle 2.7) konnte nicht gefunden werden. Eventuell ist der Trend der größer werdenden  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_1)$ -Kopplungskonstanten in der Reihe **11a**, **12b** und **13b** auf den Einfluss der Siliziumsubstituenten auf die %Si-Hybridisierung der Ta-Si-Bindung (%s(Si) = 37,30 (**11a**); 41,35 (**12b**), 46,87 (**13b**)) zurückzuführen, da im Rahmen einer klassischen  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_1)$ -Kopplung eine Proportionalität des %s(Si)-Beitrag der Ta-Si-Bindung zum Betrag der  $^1J(^{181}\text{Ta}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplung zu erwarten wäre. Diese These könnte prinzipiell durch die Betrachtung der Fermikontaktbeiträge der bindenden MOs der Ta-Si-Bindung zur  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_1)$ -Kopplungskonstante nach Autschbach und Ziegler untersucht werden.<sup>[195,196]</sup> Allerdings konnten die Ergebnisse der Partitionierungen der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_1)$ -Kopplungskonstanten der Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b** nicht wie in Kapitel 2.1.3.2 ausgewertet werden, da die Summe aller Beiträge von Paaren bindender und virtueller Orbitalen (Formel 2.7) nicht den  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}_1)_{\text{theo}}$ -Werten entspricht. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die einzelnen

$^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})_{\text{theo}}$ -Kopplungskonstanten durch eine Vielzahl sehr geringer Beiträge zustande kommen, die durch die Partitionierung nicht individuell aufgeführt werden. Nichtsdestotrotz konnten die experimentellen Ergebnisse durch DFT-Rechnungen bestätigt werden, wodurch die Kategorisierung der Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b** als klassische Tantalocensilylhydride untermauert werden konnte.

### 2.2.2.2 Analyse der Chemischen Verschiebungen von klassischen Tantalocensilyldihydrid-Komplexen

Verbindung	<b>9a</b>	<b>10a</b>	<b>11a</b>	<b>12b</b>	<b>13b</b>	<b>TMS</b>
$\delta(^1\text{H1})_{\text{exp}}$	-3,90	-4,28	-3,35	-2,92	-2,58	0
$\delta(^1\text{H2})_{\text{exp}}$				-3,41	-3,08	0
$\sigma(^1\text{H1})_{\text{dia}}$	26,39	26,14	26,22	27,62	27,40	27,89
$\sigma(^1\text{H2})_{\text{dia}}$	25,92	26,29	26,49	27,12	27,64	27,89
$\sigma(^1\text{H1})_{\text{para}}$	9,88	10,29	9,38	7,70	7,82	3,38
$\sigma(^1\text{H2})_{\text{para}}$	10,06	10,10	9,33	9,14	8,97	3,38
$\sigma(^1\text{H1})_{\text{ges}}$	36,27	36,43	35,60	35,32	35,46	31,27
$\sigma(^1\text{H2})_{\text{ges}}$	35,98	36,39	35,82	36,26	36,37	31,27
$\delta(^1\text{H1})_{\text{theo}}$	-5,00	-5,16	-4,33	-4,05	-4,19	0
$\delta(^1\text{H2})_{\text{theo}}$	-4,71	-5,12	-4,55	-4,99	-5,10	0
$\delta(^1\text{H})_{\text{theo}}$	-4,85	-5,14	-4,44			0

**Tabelle 2.9:** Experimentelle und theoretische Ergebnisse zur Bestimmung der chemischen Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Signale des (Ta,H,Si)-Fragments der Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b** relativ zu TMS.  $\sigma$  bezeichnet in diesem Kontext nicht die Abschirmungskonstante, sondern die Abschirmung in ppm.

Tabelle 2.9 beinhaltet die experimentellen und durch DFT-Rechnungen ermittelten chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -Signale der hydridischen Protonen der Komplexe **9-11a**, **12b** und **13b**. Die berechneten Werte wurden zudem, wie schon in Kapitel 2.1.3.1 praktiziert, in Beiträge der diamagnetischen und paramagnetischen Abschirmung zerlegt und unter Einbezug von TMS referenziert. Mittels der experimentellen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist eine individuelle Analyse der Signale der Protonen H1 und H2 für die Verbindungen **9-11a** in der Konfiguration a) (siehe Abbildung 2.15) nicht möglich, da diese aufgrund der Moleküldynamik in Lösung als chemisch äquivalent erscheinen. Dieser Sachverhalt wird durch den Mittelwert  $\delta(^1\text{H})_{\text{theo}} = (\delta(^1\text{H1})_{\text{theo}} + \delta(^1\text{H2})_{\text{theo}})/2$  berücksichtigt.

Die  $\delta(^1\text{H1})$ -Werte (-3,90 [-5,00] ppm (**9a**), -4,28 [-5,16] ppm (**10a**), -3,35 [-4,33] ppm (**11a**), -2,92 [-4,05] ppm (**12b**), -2,58 [-4,19] ppm (**13b**)) weisen mit Ausnahme der berechneten chemischen Verschiebung von **13b** eine ähnliche Abhängigkeit von der Variation des  $X_t$ -Substituenten auf wie die chemischen Verschiebungen der Protonen, welche unter 2.1.3.1 im Rahmen der nichtklassischen Wechselwirkungen der Hydrosilanmangan-Komplexe **1-7** diskutiert wurden. Dieser Trend kommt primär durch die paramagnetischen Beiträge zur Abschirmungskonstante zustande ( $\sigma(^1\text{H1})_{\text{para}} = 9,88$  ppm (**9a**); 10,29 ppm (**10a**); 9,38 ppm (**11a**); 7,70 ppm (**12b**); 7,82 ppm (**13b**)), während die diamagnetischen Beiträge ( $\sigma(^1\text{H1})_{\text{dia}} = 26,39$  ppm (**9a**); 26,14 ppm (**10a**); 26,22 ppm (**11a**); 27,62 ppm (**12b**); 27,40 ppm (**13b**)) hauptsächlich von der Konfigurationsisomerie beeinflusst werden. Demnach werden die Protonen bei Koordination des Tantalocenfragments in der zentralen Position in der (Ta1,H1,H2,Si1)-Ebene stärker abgeschirmt als in der lateralen Position.

Ähnlich verhält es sich mit der chemischen Verschiebungen der H2-Protonen ( $\delta(^1\text{H2})_{\text{theo}} = -4,71$  ppm (**9a**), -5,12 ppm (**10a**), -4,55 ppm (**11a**), -4,99 ppm (**12b**), -5,10 ppm (**13b**);  $\sigma(^1\text{H2})_{\text{para}} = 10,06$  ppm (**9a**);



10,10 ppm (**10a**); 9,33 ppm (**11a**); 9,14 ppm (**12b**); 8,97 ppm (**13b**);  $\sigma(^1\text{H}_2)_{\text{dia}} = 25,92$  ppm (**9a**); 26,29 ppm (**10a**); 26,49 ppm (**11a**); 27,12 ppm (**12b**); 27,64 ppm (**13b**). Eine Korrelation zu den anderen diskutierten Größen, welche eine Aussage über den Grad der oxidativen Addition zulassen, konnte allerdings nicht festgestellt werden. Demnach verdeutlicht die Analyse der chemischen Verschiebungen der Protonen der nichtklassischen Hydrosilanmangan-Komplexe **1-7** (siehe Kapitel 2.1.3.1) und der klassischen Tantalocenhydrid-Komplexe **9a-11a**, **12b** und **13b**, dass dieser Messparameter keine direkten Rückschlüsse auf die jeweils vorliegenden Bindungsverhältnisse zulässt.

### 2.2.3 IR-spektroskopische Studien

In Analogie zur Diskussion der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Frequenzen nichtklassischer Hydrosilanmangan-Komplexe soll in diesem Teilkapitel kurz auf die Position der symmetrischen und asymmetrischen  $\tilde{\nu}(\text{Ta-H})$ -Banden der Komplexe **9-11a**, **12b** und **13b** und deren Aussagekraft bezüglich der Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen eingegangen werden. Tabelle 2.10 beinhaltet die entsprechenden experimentellen Werte der ATR-Spektren, welche an kristallinen Proben gemessen wurden, als auch die Ergebnisse der DFT-Rechnungen. Zunächst ist anzumerken, dass die Spektren keine isolierten, sondern symmetrische und asymmetrische  $\tilde{\nu}(\text{Ta-H})$ -Streckschwingungen aufweisen, was die Auswirkung einer potentiellen nichtklassischen  $\text{Si}\cdots\text{H1}$ -Wechselwirkung auf die entsprechende Bande verschleiern könnte.

Verbindung	<b>9a</b>	<b>10a</b>	<b>11a</b>	<b>12b</b>	<b>13b</b>
$\tilde{\nu}_s(\text{Ta-H})_{\text{exp}}$	1816	1808	1822	1794	1812
$\tilde{\nu}_s(\text{Ta-H})_{\text{theo}}$	1934	1923	1944	1906	1923
$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{Ta-H})_{\text{exp}}$	1795	1779	1768	1743/1723	1751
$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{Ta-H})_{\text{theo}}$	1879	1895	1904	1819	1828

**Tabelle 2.10:** Experimentelle und theoretische  $\tilde{\nu}_s(\text{Ta-H})$ - und  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{Ta-H})$ -Frequenzen der Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b** in reziproken Zentimetern.

Die experimentellen und theoretischen  $\tilde{\nu}_s(\text{Ta-H})$ -Frequenzen ( $\tilde{\nu}_s(\text{Ta-H}) = 1816$  [1934]  $\text{cm}^{-1}$  (**9a**); 1808 [1923]  $\text{cm}^{-1}$  (**10a**); 1822 [1944]  $\text{cm}^{-1}$  (**11b**); 1794 [1906]  $\text{cm}^{-1}$  (**12b**); 1812 [1923]  $\text{cm}^{-1}$  (**13b**)) zeigen prinzipiell eine ähnliche Abhängigkeit von der Variation und der Art des  $X_t$ -Substituenten. Anders verhält es sich mit den  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{Ta-H})$ -Frequenzen ( $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{Ta-H}) = 1795$  [1879]  $\text{cm}^{-1}$  (**9a**); 1779 [1895]  $\text{cm}^{-1}$  (**10a**); 1768 [1904]  $\text{cm}^{-1}$  (**11b**); 1743, 1723 [1934]  $\text{cm}^{-1}$  (**12b**); 1751 [1828]  $\text{cm}^{-1}$  (**13b**)) deren Trends teilweise erhebliche Diskrepanzen aufweisen, was einen signifikanten Einfluss durch Festkörpereffekte, bzw. intermolekularer Wechselwirkungen auf die entsprechenden Frequenzen signalisiert. Ein Zusammenhang zwischen den strukturellen Daten, bzw. den Ergebnissen der NBO-Analysen der entsprechenden Verbindungen konnte nicht hergestellt werden. Allerdings konnte bereits in Kapitel 2.1.2 nachgewiesen werden, dass im Falle nichtklassischer  $M\cdots\text{Si}$ -Wechselwirkungen die Position der  $\tilde{\nu}(M\cdots\text{H})$ -Bande keine Aussage über den Grad der oxidativen Addition der  $\text{Si-H}$ -Bindung des Hydrosilans an das Metallfragment zulässt. Zudem weisen die Beobachtungen aus Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 auf Basis der NBO- und Strukturanalysen, sowie der NMR-spektroskopischer Studien darauf hin, dass es sich bei den vorliegenden Verbindungen um klassische Tantalocensilyldihydrid-Komplexe handelt. Dementsprechend lassen sich auch die  $\tilde{\nu}(\text{Ta-H})$ -Frequenzen aus Tabelle 2.10 mit denen literaturbekannter klassischer Tantal(V)hydrid-Komplexe, wie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta(H)}_3]$  ( $\tilde{\nu}_s(\text{Ta-H}) = 1777$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{Ta-H}) = 1757, 1763$   $\text{cm}^{-1}$ ), vergleichen.<sup>[217,218]</sup>

---

### 3 Strukturelle und spektroskopische Studien zur Untersuchung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsaktivierung in $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen

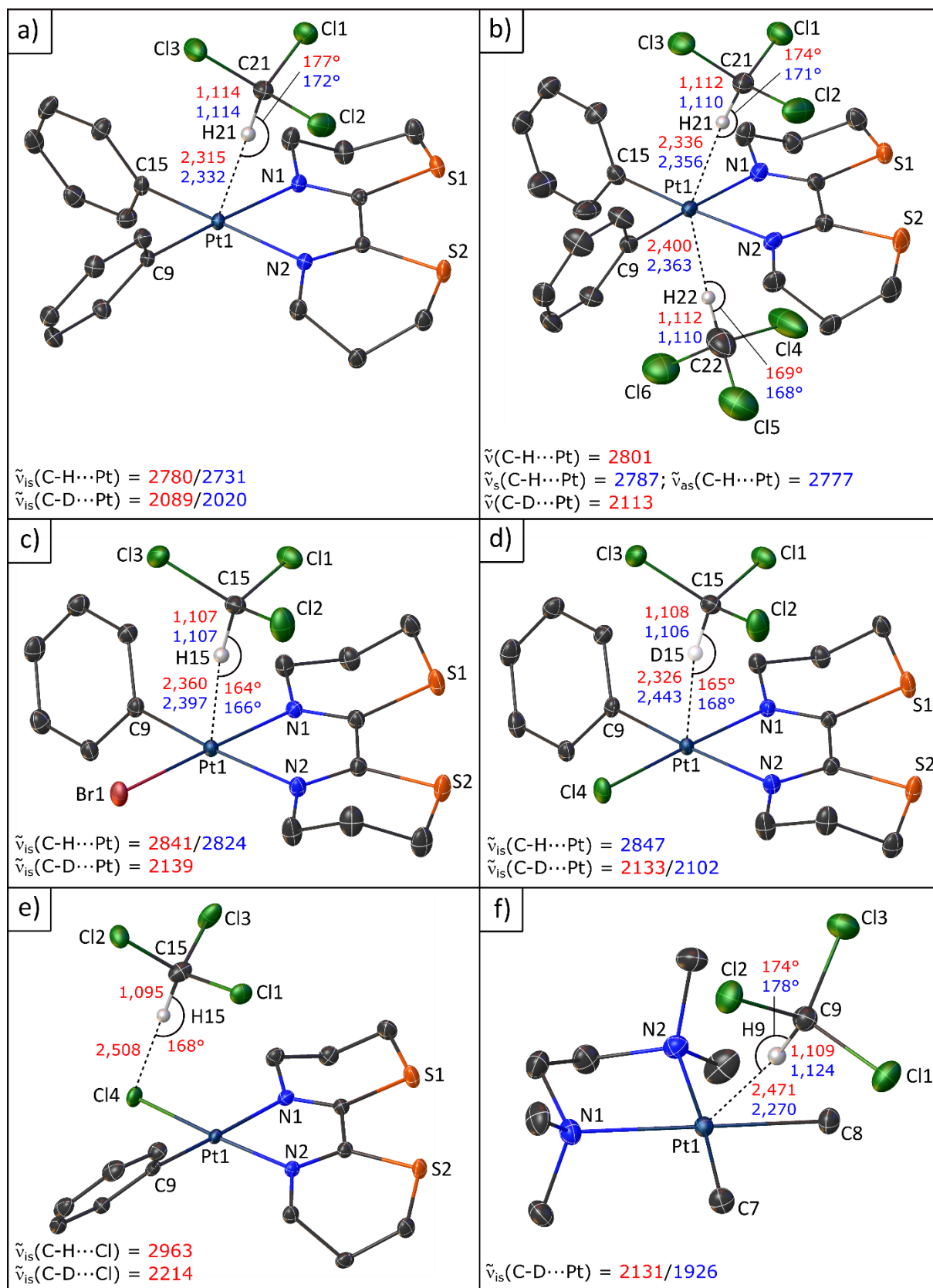
---

#### 3.1 Kombinierte IR-Spektroskopie- und Röntgenbeugungsstudie zur Untersuchung von $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen im kristallinen Zustand

Die Übergangsmetall-katalysierte C-H-Bindungsspaltung stellt, alternativ zum Fischer-Tropsch-Verfahren, eine der vielversprechendsten Methoden zur energieeffizienten Funktionalisierung von einfachen Alkanen dar.<sup>[6,14,15,17–19]</sup> Wie bereits erwähnt wurde, konnten trotz des immensen Forschungsaufwands der letzten Jahrzehnte nur wenige funktionierende katalytischen Systeme entwickelt werden, von denen jedoch keines großtechnisch etabliert werden konnte.<sup>[6]</sup> Bis heute ist nicht vollständig geklärt, welche Eigenschaften molekulare Katalysatoren aufweisen müssen, um Alkane erfolgreich zu binden und deren C-H-Bindung effizient und selektiv zu spalten. Dieser Umstand verhindert das gezielte Design effektiver Katalysatoren zur Funktionalisierung von Alkanen mittels C-H-Bindungsspaltung. Daher ist für die weitere Forschung auf diesem Gebiet die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Alkanen und Übergangsmetall-Komplexen, welche potentielle Katalysatoren zur C-H-Bindungsspaltung darstellen, von großer Bedeutung.

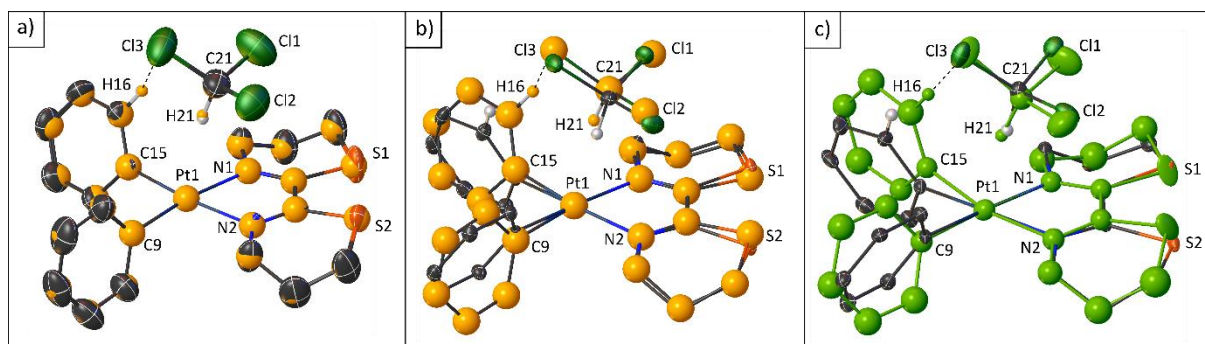
Relevant für die Funktionalisierung von Alkanen wäre in erster Linie die Untersuchung kovalenter C-H $\cdots$ ML<sub>n</sub>-Wechselwirkungen (*L* = Ligand, *M* = Übergangsmetall) von  $\sigma$ -Alkan-Komplexen.<sup>[15,16,20,23]</sup> Die Stabilisierung solcher Verbindungen erfolgt durch ein komplexes Zusammenspiel elektrostatischer, dispersiver, sterischer und kovalenter Wechselwirkungen zwischen dem Alkan und dem Übergangsmetall-Komplex, welche auf sensible Art und Weise durch die Koordinationssphäre des Zentralatoms beeinflusst werden. Die geringe Anzahl der unter Normalbedingungen thermodynamisch stabilen Vertreter dieser Verbindungsklasse erschwert jedoch die systematische Untersuchung der C-H $\cdots$ ML<sub>n</sub>-Wechselwirkung anhand von  $\sigma$ -Alkan-Komplexen. Daher wurde eine Recherche der *Cambridge Structural Database* (CSD) durchgeführt, um bereits bekannte Verbindungen mit potentiell  $\sigma$ -gebunden Alkanderivaten zu identifizieren, auf welchen die systematische Untersuchung des Einflusses auf die C-H $\cdots$ ML<sub>n</sub>-Wechselwirkung durch Variation der Ligandensphäre basieren sollte. Anhand dieser Recherche konnte der erstmals von Bruno *et al.* synthetisierte Trichlormethanplatin(II)-Komplex [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)(CHCl<sub>3</sub>)] (**28**, Abbildung 3.1 a), btz = 2,2'-Bi-5,6-dihydro-4*H*-1,3-thiazin) als mögliches Modellsystem identifiziert werden.<sup>[219]</sup> Bruno *et al.* ermittelten im Rahmen der Charakterisierung dieser Verbindung mithilfe eines Einkristallröntgenbeugungsexperiments ein Strukturmodell und schlussfolgerten aufgrund des geringen Abstands des Trichlormethanmoleküls zum Zentralatom des quadratisch planaren Platinfragments (*d*(Pt $\cdots$ H) = 2,48(1) Å; *d*(Pt $\cdots$ CCl<sub>3</sub>) = 3,445(11) Å), dass eine intermolekulare C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung vorliegen könnte.<sup>[219]</sup> Auf Basis einer DFT-Studie von Thakur und Desiraju wurde diese Wechselwirkung jedoch als C <sup>$\delta^-$</sup> -H <sup>$\delta^+$</sup>  $\cdots$ Pt <sup>$\delta^+$</sup> -Wasserstoffbrückenbindung kategorisiert.<sup>[220,221]</sup> Um zu klären, ob sich die C-H $\cdots$ Pt-

### 3.1 Kombinierte IR-Spektroskopie- und Röntgenbeugungsstudie zur Untersuchung von $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen im kristallinen Zustand



**Abbildung 3.1:** Strukturmodelle der Komplexe a)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**28**), b)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)_2]$  (**29**), c)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**30**), d)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**31-d**), e)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]\cdot\text{CHCl}_3$  (**27·CHCl<sub>3</sub>**), f)  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})(\text{CHCl}_3)]$  (**44**). Die experimentellen und theoretischen Werte sind in rot und blau dargestellt. Die relevanten Bindungslängen sind in Ångström angegeben. Die Frequenzen der  $\tilde{\nu}(\text{C-H})$ - und  $\tilde{\nu}(\text{C-D})$ -Schwingungen der Chloroformmoleküle sind in reziproken Zentimetern angegeben.

### 3.1 Kombinierte IR-Spektroskopie- und Röntgenbeugungsstudie zur Untersuchung von $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen im kristallinen Zustand



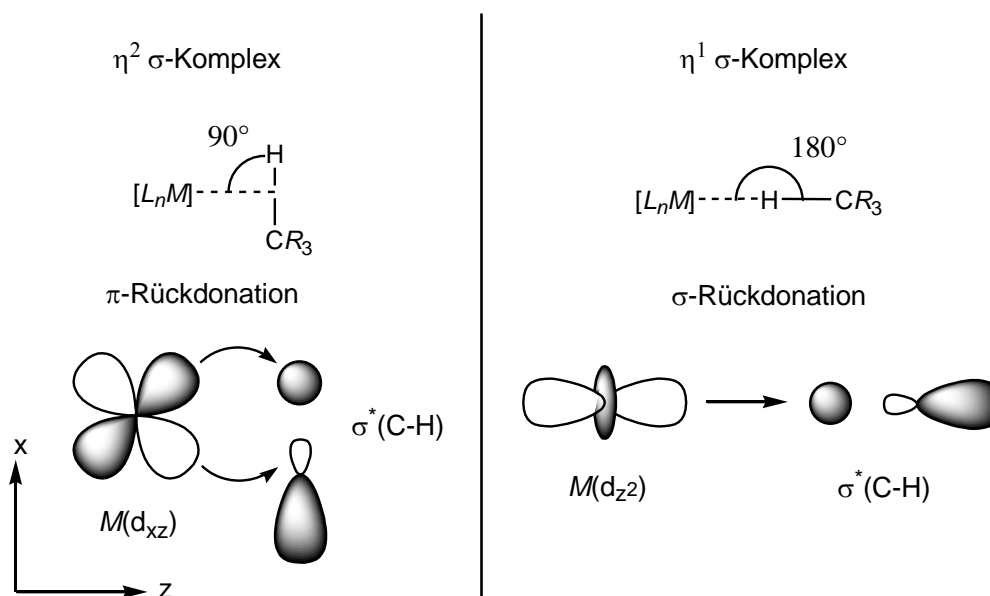
**Abbildung 3.2:** Überlagerung des von Bruno *et al.* publizierten Strukturmodells von **28** bei  $T = 293$  K (dargestellt in orange)<sup>[219]</sup> mit den in dieser Arbeit experimentell ermittelten Strukturmodellen von **28** bei a)  $T = 293$  K und b)  $T = 100$  K (beide dargestellt in herkömmlicher Farbkodierung). In Abbildung c) ist die Überlagerung des von Schmitz *et al.* publizierten Strukturmodells bei  $p = 3,4$  GPa (dargestellt in grün) mit dem bei  $T = 100$  K (dargestellt in herkömmlicher Farbkodierung) gezeigt.<sup>[222]</sup>

Bindungsverhältnisse von **28** eher durch eine kovalente  $2e3z$ - oder elektrostatische  $4e3z$ -Wechselwirkung beschreiben lassen, wurde **28** im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert. Die experimentellen Details der in diesem Kapitel behandelten Verbindungen werden entweder im Experimententeil (siehe Kapitel 6.1.3) beschrieben oder wurden bereits publiziert.<sup>[222]</sup> Die entsprechenden Referenzen zur Synthese bereits bekannter Verbindungen werden ebenfalls im Experimententeil zitiert. Die komplementären theoretischen Daten wurden von Herrn Priv. Doz. Dr. Georg Eickerling und Herrn Dr. Kilian Batke anhand von DFT-Rechnungen mit dem Programm ADF 2016 (BP86-Funktional, TZ2P-Basisatz, ZORA-Beschreibung der skalar-relativistischen Effekte und einer dDsC Dispersionskorrektur) ermittelt. Im Folgenden Text werden diese Werte durch deren Angabe in eckigen Klammern kenntlich gemacht.

Im Rahmen einer Hochdruckstudie an **28** wurde von Herrn Dr. Dominik Schmitz ein Strukturmodell anhand eines Röntgenbeugungsexperiments bei Raumtemperatur erstellt.<sup>[222]</sup> In Abbildung 3.2 a) ist die Überlagerung dieses Strukturmodells mit dem von Bruno *et al.* publizierten dargestellt. Die geringen strukturellen Unterschiede dieser beiden Strukturmodelle bei Raumtemperatur belegen die Reproduzierbarkeit der Literaturdaten von **28**. Um die anisotropen atomaren Auslenkungsparameter zu minimieren, wurde zusätzlich ein Röntgenbeugungsexperiment bei  $T = 100$  K durchgeführt. Die Überlagerung dieses Strukturmodells mit dem Literaturmodell ist in Abbildung 3.2 b) dargestellt. Diese zeigt deutlich, dass in Folge des Abkühlprozesses nicht nur eine Rotation der über die C9- und C15-Atome an das Platinatom gebundenen Phenylringe um  $36,8(1)^\circ$  und  $35,1(1)^\circ$ , sondern auch eine Translation des Trichlormethanmoleküls in Richtung des Platinatoms stattfindet. Dadurch verkürzt sich der  $d(\text{Pt}\cdots\text{CCl}_3)$ -Abstand von  $3,445(11)$  Å ( $3,499(7)$  Å laut dem Strukturmodell aus Ref [222]) auf  $3,428(2)$  [ $3,438$ ] Å. Diese Translation des Trichlormethans zum Platinatom wird vermutlich erst durch die Rotation der beiden Phenylringe beim Abkühlvorgang von Raumtemperatur auf  $T = 100$  K ermöglicht, da hierdurch der sterische Anspruch der Phenylringe in axialer Richtung zum quadratisch planaren Platinfragment reduziert wird. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der bereits erwähnten Hochdruckstudie von Schmitz *et al.*, wodurch belegt werden konnte, dass eine Erhöhung des Drucks bis ca.  $p = 3,4(1)$  GPa eine Verringerung des  $d(\text{Pt}\cdots\text{CCl}_3)$ -Abstands bewirkt. Eine weitere Druckerhöhung führt allerdings aufgrund druckinduzierter intermolekularer Wechselwirkungen zu einer simultanen Rotation des über das C15-Atom gebundenen Phenylrings und dessen Translation aus der Koordinationsebene des Pt(II)-Fragments, wodurch das Trichlormethanmolekül durch sterische

Wechselwirkungen zwischen dem H16-Atom und dem Cl3-Atom des Chloroforms senkrecht zur Achse des  $\text{Pt}(5d_{z^2})$ -Orbitals translatiert wird und sich vom Pt(II)-Zentralatom entfernt.<sup>[222]</sup> Diese Translation führt zu einer Schwächung der  $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkung und infolgedessen zu einer Blauverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande. Die druckinduzierte Rotation der Phenylringe fällt jedoch gegenüber der Rotation beim Abkühlvorgang von Raumtemperatur auf  $T = 100 \text{ K}$  verhältnismäßig gering aus. Ein Vergleich der Abbildungen 3.2 b) und c) veranschaulicht die Unterschiede zwischen der druckinduzierten und der durch Abkühlprozess hervorgerufenen strukturellen Veränderungen gegenüber dem Strukturmodell bei  $T = 293 \text{ K}$ .

Die bisher diskutierten Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass es sich bei der Wechselwirkung zwischen dem Trichlormethanmolekül und dem Platinatom um eine attraktive Wechselwirkung handelt. Ob sich diese eher als kovalente  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkung ( $2e3z$ ) oder als  $\text{C}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}\cdots\text{Pt}^{\delta+}$ -Wasserstoffbrückenbindung ( $4e3z$ ) klassifizieren lässt, wird im Folgenden näher diskutiert.



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung der  $M(d_{xz}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ - und  $M(d_{z^2}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation in  $\eta^2(\text{C-H})M$ - und  $\eta^1(\text{C-H})M$ -Komplexen.

Hierfür wird zunächst auf die Definitionen dieser beiden Bindungsformen eingegangen und wie sich diese Wechselwirkungen auf die experimentell zugänglichen strukturellen und IR-spektroskopischen Observablen auswirken. Die  $\eta(\text{C-H})M$ -Wechselwirkung von  $\sigma$ -Komplexen wird üblicherweise durch die Delokalisierung der Elektronen aufgrund der  $M \leftarrow \sigma(\text{C-H})$ -Donation und  $M \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation definiert.<sup>[20,23,222]</sup> Die Charakteristik der  $M \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation wird hierbei von der Winkelung des  $\text{C-H}\cdots M$ -Fragments terminiert. Im Falle einer  $\eta^2(\text{C-H})M$ -Koordination überwiegt die  $\pi$ -Rückdonation ( $M(d_{xz}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ ), während bei einer  $\eta^1(\text{C-H})M$ -Koordination die  $\sigma$ -Rückdonation ( $M(d_{z^2}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ ) dominiert.<sup>[222]</sup> Die beiden Extrema für eine Winkelung von  $90^\circ$  (ausschließlich  $\pi$ -Rückdonation) und  $180^\circ$  (ausschließlich  $\sigma$ -Rückdonation) sind exemplarisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Eine schrittweise Änderung des  $\text{C-H}\cdots M$ -Winkels führt zu einer sukzessiven Zu-, bzw. Abnahme der beiden Komponenten der  $M \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation. In beiden Fällen führt jedoch die Delokalisierung der  $\text{C-H}$ -Bindungselektronen zu einer Schwächung, bzw. Aktivierung der koordinierenden  $\text{C-H}$ -Bindung, was

sich im IR-Spektrum anhand einer Rotverschiebung und signifikanten Verbreiterung der entsprechenden  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{M})$ -Bande verglichen mit der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H})$ -Absorption des freien Liganden äußert.<sup>[150,222,223]</sup>

Laut der Definition der IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) handelt es sich bei einer Wasserstoffbrückenbindung um eine attraktive Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom eines Moleküls oder Molekülfragments  $\text{X-H}$  (Wasserstoffbrücken-Donor) und einem Atom, bzw. einer Atomgruppe  $\text{Y-Z}$  (Wasserstoffbrücken-Akzeptor) desselben oder eines anderen Moleküls.<sup>[224]</sup> Hierbei muss die Elektronegativität von  $\text{X}$  größer sein als die des Wasserstoffatoms. Die daraus resultierende  $\text{X}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}\cdots\text{Y}^{\delta-}\text{-Z}$ -Bindung kommt durch elektrostatische und dispersive, jedoch auch durch kovalente Wechselwirkungen aufgrund eines  $\text{Y} \rightarrow \sigma^*(\text{X-H})$ -Ladungstransfers zustande. Dieser Ladungstransfer bewirkt, ähnlich wie die  $\text{M} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation von  $\sigma$ -Alkan-Komplexen, eine Aktivierung der  $\text{X-H}$ -Bindung und eine Rotverschiebung der entsprechenden  $\tilde{\nu}(\text{X-H}\cdots\text{Y})$ -Bande verglichen mit der  $\tilde{\nu}(\text{X-H})$ -Bande des isolierten  $\text{X-H}$ -Fragments.<sup>[224]</sup> Neben den klassischen Wasserstoffbrücken mit Akzeptormolekülen mit elektronegativen Elementen wurden trotz der elektropositiven Natur von Übergangsmetallen auch entsprechende  $\text{X-H}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkungen nachgewiesen.<sup>[225,226]</sup> Demzufolge ist es nicht verwunderlich, dass im Rahmen der Untersuchung der Charakteristika dieser Wechselwirkung unter anderem Wasserstoffbrücken zu den für diese Arbeit relevanten Pt(II)-Komplexen untersucht wurden, welche aufgrund ihrer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie optimale Voraussetzungen bieten, um mit Wasserstoffbrücken-Donor-Molekülen zu interagieren.<sup>[221,227–232]</sup> Die Natur von inter- und intramolekularen  $\text{X-H}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkungen ( $\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen kontrovers diskutiert. Eine detaillierte Studie basierend auf DFT-Rechnungen zu dieser Thematik von Sánchez-de Armas *et al.* zeigte jedoch, dass die  $\text{Pt}(\text{d}_{z^2}) \rightarrow \sigma^*(\text{X-H})$ -Donation für die  $\text{X-H}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielt.<sup>[229]</sup> Falls  $\text{X}$  in diesen Verbindungen ein Kohlenstoffatom repräsentiert stellt sich in diesem Zusammenhang jedoch die Frage, inwiefern sich  $\text{C-H}\cdots\text{M}$ -Wasserstoffbrücken von  $\eta^1(\text{C-H})\text{M}$ -Wechselwirkungen von  $\sigma$ -Alkan-Komplexen mit dominanter  $\text{M} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation unterscheiden lassen. Yao *et al.* kamen durch eine strukturelle Studie entsprechender quadratisch-planarer  $\text{d}^8\text{-ML}_4$ -Komplexe zu dem Schluss, dass sich die untersuchten  $\text{C-H}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkungen nicht nur anhand von Wasserstoffbrückenbildungen charakterisieren lassen.<sup>[232]</sup> Explizit im Kontext der Wasserstoffbrückenbindungen nehmen  $\text{C-H}$ -Donor-Moleküle aufgrund der geringen Polarität der Bindung und der schlechten  $\sigma$ -Akzeptoreigenschaften ohnehin eine Sonderrolle ein. Mehrere Arbeiten belegen beispielsweise, dass die  $\text{C-H}$ -Bindungsstärke von Wasserstoffbrückendonormolekülen durch  $\text{C}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}\cdots\text{Y}^{\delta-}$ -Wechselwirkungen, welche durch schwache  $\text{Y} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Donation geprägt sind, aufgrund der Erhöhung des  $\%s(\text{C})$ -Charakters dieser Bindung durch Rehybridisierungseffekte zunehmen kann, was sich im IR-Spektrum durch eine Blauverschiebung der entsprechenden  $\tilde{\nu}(\text{C-H}\cdots\text{Y})$ -Bande äußert.<sup>[233,234]</sup> Dieser Extremfall elektrostatisch geprägter Wasserstoffbrücken steht den  $\sigma$ -Alkan-Komplexen mit primär kovalenten  $\eta^1(\text{C-H})\text{M}$ -Wechselwirkungen gegenüber. Jedoch spielen auch in  $\sigma$ -Alkan-Komplexen elektrostatische und dispersive Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle.<sup>[48,56]</sup> Der Übergang von Metall-Komplexen mit  $\text{C-H}\cdots\text{M}$ -Wasserstoffbrücken zu  $\sigma$ -Alkan-Komplexen mit koordinierenden  $\eta^1(\text{C-H})\text{M}$ -Einheiten ist daher fließend. Eine Kategorisierung kann demzufolge lediglich auf Basis einer sorgfältigen Abwägung der Komponenten, welche zur Bindungsformierung beitragen, erfolgen. Insbesondere die IR-Spektroskopie erlaubt aufgrund der Rotverschiebung von  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{M})$ -Banden infolge einer  $\text{M} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Donation und Aufweitung der  $\text{C-H}$ -Bindung eine Aussage über das Ausmaß des kovalenten Beitrags.<sup>[225,235]</sup>

Beispielsweise tritt die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande von **28** im IR-Spektrum bei  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 2780$  [2731]  $\text{cm}^{-1}$  (siehe Kapitel 6.1.3.2, Abbildung 6.8 b)) auf. Aufgrund der deutlichen Rotverschiebung von  $239$   $\text{cm}^{-1}$  [ $355$   $\text{cm}^{-1}$ ] im Vergleich zur  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H})$ -Absorption von freiem Chloroform ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}) = 3019$  [3086]  $\text{cm}^{-1}$ ) kann darauf geschlossen werden, dass die C-H-Bindung aufgrund der Delokalisierung der Bindungselektronen durch signifikante kovalente Wechselwirkungen aktiviert ist.<sup>[236]</sup> **28** kann daher als  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplex klassifiziert werden. Die Aktivierung lässt sich strukturell anhand der von McKean empirisch ermittelten Formel, welche eine Relation zwischen dem  $d(\text{C-H})$ -Abstand und der isolierten  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H})$ -Frequenz erlaubt, abschätzen:<sup>[237,238]</sup>

$$d(\text{C} - \text{H}) \approx 1,3982 \text{ \AA} - 0,0001023 \frac{\text{\AA}}{\text{cm}^{-1}} \cdot \tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C} - \text{H}) \quad (3.1)$$

Gemäß dieser Formel beträgt der  $d(\text{C-H})$ -Abstand des koordinierenden Chloroformliganden von **28**  $1,114$  [1,114]  $\text{\AA}$ , was einer Aktivierung von  $0,034$  [0,024]  $\text{\AA}$  gegenüber dem  $d(\text{C-H})$ -Abstand des freien Liganden von  $1,080$  [1,090]  $\text{\AA}$  entspricht.<sup>[239]</sup> Da die Lokalisierung von Wasserstoffatomen in einem Strukturmodell basierend auf Röntgenbeugungsdaten fehlerbehaftet ist, wurden die experimentellen  $d(\text{C-H})$ -Abstände der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Einheiten aller in diesem Kapitel behandelten Trichlormethanplatin(II)-Komplexe unter Anwendung von Formel 3.1 abgeschätzt. Hierfür wurde die durch IR-Spektroskopie bestimmten  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H})$ -Frequenzen verwendet. Im Anschluss wurde die  $d(\text{C-H})$ -Abstände der Strukturmodelle durch Geometrierestriktionen an die ermittelten Wert angeglichen.<sup>[119]</sup> Die theoretischen Werte hingegen basieren auf der freien Geometrieoptimierung von **28** und freiem Chloroform mit dem Programm ADF 2016.<sup>[121,123]</sup> Die gute Übereinstimmung der theoretischen Daten mit den experimentell ermittelten Werten zeigt, dass die Koordination des Chloroformliganden nicht durch Kristallpackungseffekte hervorgerufen wird, da die Geometrieoptimierung von **28** in der Gasphase annähernd dieselben Ergebnisse wie im Festkörper liefert.

Einen weiteren Hinweis, der diese These untermauert, liefert die erfolgreiche Kristallisation von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)_2]$  (**29**, Abbildung 3.1 b)). Die Koordination eines zweiten Chloroformliganden belegt das Bestreben des Platin(II)-Fragments  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$   $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe zu bilden. Im Vergleich zu **28** führt die Koordination eines weiteren Trichlormethanliganden in **29** zu einer Verbreiterung und zu einer geringfügigen Blauverschiebung der  $\tilde{\nu}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande hin zu  $2801$   $\text{cm}^{-1}$  [ $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 2787$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 2777$   $\text{cm}^{-1}$ ] (siehe Kapitel 6.1.3.2, Abbildung 6.9 b)). Die Verbreiterung ist auf die Überlagerung der Banden der symmetrischen und der asymmetrischen Streckschwingungen zurückzuführen, welche den theoretischen Daten entsprechend bei geringfügig unterschiedlichen Frequenzen absorbieren. Anhand der experimentellen IR-Spektren lassen sich diese Absorptionen jedoch aufgrund der geringen Differenz der Resonanzfrequenzen nicht unterscheiden. Daher wurde zur Berechnung der  $d(\text{C-H})$ -Abstände von  $1,112$  [1,110]  $\text{\AA}$  die Wellenzahl der maximalen Absorption der entsprechenden Bande verwendet. Diese Verfahrensweise wird durch die gute Übereinstimmung der experimentellen mit den durch DFT-Rechnungen ermittelten Werten unterstützt.

Die Blauverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H})$ -Bande von **29** gegenüber **28** lässt sich außerdem durch eine Betrachtung des Strukturmodells von **29** (Abbildung 3.1 b)) nachvollziehen. Die Chloroformliganden weisen zwar unterschiedliche Abstände zum Platinatom auf ( $d(\text{Pt1}\cdots\text{H21}) = 2,330$  [2,356]  $\text{\AA}$ ;  $d(\text{Pt1}\cdots\text{C21}) = 3,438$  [3,458]  $\text{\AA}$ ;  $d(\text{Pt1}\cdots\text{H22}) = 2,406$  [2,363]  $\text{\AA}$ ;  $d(\text{Pt1}\cdots\text{C22}) = 3,503$  [3,456]  $\text{\AA}$ ), jedoch sind diese größer als in Verbindung **28**. Trotz der unterschiedlichen Abstände der Chloroformliganden



vom Metallzentrum weisen auch die theoretischen Strukturmodelle nahezu gleiche  $d(\text{C-H})$ -Werte auf. Sowohl die theoretischen, als auch die experimentellen Daten belegen die geringere Aktivierung der C-H-Bindungen der Chloroformliganden in **29** verglichen mit **28**. Diese Beobachtungen deuten womöglich auf eine Konkurrenzsituation der beiden Chloroformliganden um Elektronendichte am Pt(II)-Zentralatom durch  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation hin. Infolgedessen wäre eine schwächere C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung und geringere Aktivierung der C-H-Bindungen zu erwarten.

Diese Vermutung lässt sich durch die Betrachtung der Verbindungen  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**30**) und  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**31-d**) erhärten. Durch die Substitution eines elektronenschiebenden Phenylliganden durch elektronenziehende Halogene wie Brom oder Chlor kann die Elektronendichte am Platinatom systematisch verringert werden. Bei einer C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung mit dominanter  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation wäre zu erwarten, dass die Verringerung der Elektronendichte am Platinatom die  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation schwächt. Dies würde sich durch eine Blauverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande im IR-Spektrum und eine geringere Aktivierung der C-H-Bindung des Chloroformliganden äußern. Die Erhöhung der Lewis-Azidität des Metallzentrums durch die Einführung von Halogenliganden unterstützt jedoch die  $\text{Pt} \leftarrow \sigma(\text{C-H})$ -Donation. Bei einer C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung mit dominanter  $\text{Pt} \leftarrow \sigma(\text{C-H})$ -Donation wäre daher eine Rotverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H})$ -Frequenz und eine zusätzliche Aktivierung der C-H-Bindung zu erwarten.

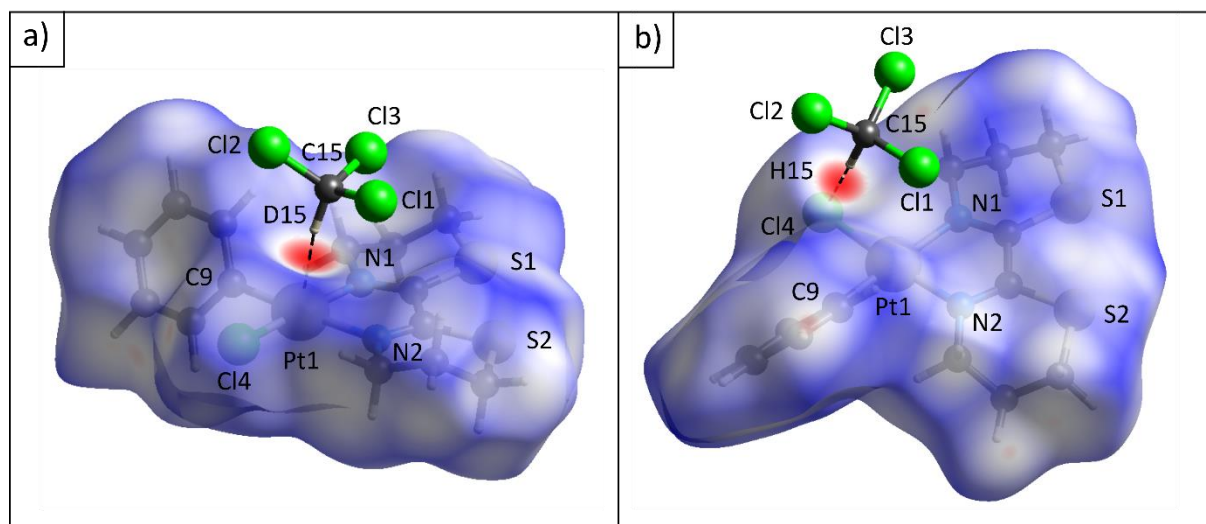
Die IR-spektroskopischen Ergebnisse zeigen aufgrund der Blauverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande von **30** ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 2841$  [2824]  $\text{cm}^{-1}$ ) (siehe Kapitel 6.1.3.2, Abbildung 6.10 a)) verglichen mit den Diphenylderivaten **28** und **29**, dass durch die Substitution des Platinfragments durch elektronegative Halogenliganden die Aktivierung der koordinierenden C-H-Bindung verringert wird. Die Berechnung des  $d(\text{C-H})$ -Abstands mittels Formel 3.1 ergibt einen Wert von 1,107 [1,107] Å. Die Aktivierung der C-H-Bindung des Trichlormethanliganden ist demnach um 0,005 Å geringer als in **28** und beträgt 0,029 [0,019] Å gegenüber freiem Chloroform.<sup>[239]</sup> Die Wechselwirkung zwischen dem  $\sigma$ -Liganden und dem Platinfragment wird also durch die Bromsubstitution geschwächt. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, dass in den vorliegenden  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen primär die  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation für die Aktivierung der koordinierenden C-H-Bindung verantwortlich ist. Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung kamen auch Kazarian *et al.* durch eine detaillierte IR-spektroskopische Untersuchung von O-H $\cdots$ M-Wechselwirkungen in Verbindungen des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{L}_2\text{M}\cdots\text{H-OR}_f$  ( $R = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $L = \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{N}_2, \text{P}(\text{CH}_3)_3$ ;  $M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ;  $\text{H-OR}_f = \text{Fluoralkohol}$ ). In Analogie zu den in diesem Kapitel untersuchten C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkungen von  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen führt eine Erhöhung der Azidität des Metallzentrums zu einer Schwächung der O-H $\cdots$ M-Wechselwirkung und zu einer Verringerung der Aktivierung der O-H-Bindung des Fluoralkohols.<sup>[225,240]</sup> Ebenso wie in den untersuchten  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen wurde diese Beobachtung auf eine Schwächung der  $M \rightarrow \sigma^*(\text{X-H})$ -Rückdonation zurückgeführt, was anschaulich die Verwandtschaft und den fließenden Übergang zwischen den Wechselwirkungen von Metall-Komplexen mit X-H $\cdots$ M-Wasserstoffbrücken ( $X = \text{O}$ ) und  $\sigma$ -Alkan-Komplexen mit koordinierenden  $\eta^1(\text{C-H})\text{M}$ -Einheiten ( $X = \text{C}$ ) verdeutlicht.

Darüberhinaus ist den Abbildungen 3.1 a), b) und c) zu entnehmen, dass durch den geringeren sterischen Anspruch des Bromidoliganden verglichen mit den (C9)-Phenylliganden der Verbindungen **28** und **29** der Chloroformligand in eine zentralere Position in axialer Richtung zum quadratisch-planaren Platin(II)-Fragment rückt. Infolgedessen ist der  $d(\text{Pt1}\cdots\text{C15})$ -Abstand von **30** mit 3,437(2) [3,482] Å vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in **28** ( $d(\text{Pt1}\cdots\text{C21}) = 3,428(2)$  [3,438] Å) und

**29** ( $d(\text{Pt1}\cdots\text{C21}) = 3,438(6)$  [3,458] Å;  $d(\text{Pt1}\cdots\text{C22}) = 3,503(10)$  [3,456] Å). Aufgrund der zentralen Position des Chloroformliganden von **30** und dem relativ geringen  $d(\text{Pt1}\cdots\text{C15})$ -Abstand wäre gegenüber **28** und **29** eine größere Überlappung des  $\sigma^*(\text{C-H})$ -Orbitals mit dem  $\text{Pt}(d_{z^2})$ -Orbital und somit eine stärkere  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation zu erwarten. Vermutlich wird dieser Effekt jedoch durch die Erhöhung der Lewis-Azidität des Platinfragments aufgrund der hohen Elektronegativität des Bromidoliganden überkompensiert.

Die entsprechende Chlorido-Verbindung konnte als Chloroform-*d*-Komplex **31-d** (Abbildung 3.1 d)) hergestellt werden. Ein Vergleich der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Frequenzen von **31-d** ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 2133$  [2102]  $\text{cm}^{-1}$ ) mit **28-d** ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 2089$  [2020]  $\text{cm}^{-1}$ ) und **29-d** ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 2113$   $\text{cm}^{-1}$ ) zeigt, dass verglichen mit einem Phenylliganden der elektronenziehende Einfluss des Chloridoliganden, ähnlich wie bei Verbindung **30-d** ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 2139$   $\text{cm}^{-1}$ ), die  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkung schwächt (siehe Kapitel 6.1.3.2, Abbildung 6.11 b)). Die Berechnung von  $d(\text{C15-D15}) = 1,108$  [1,106] Å liefert dementsprechend einen größeren Wert verglichen mit **28** und **29**. Details zur Berechnung von  $d(\text{C-D})$ -Abständen anhand der Anwendung von Formel 3.1 auf die experimentell ermittelten  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Frequenzen sind Kapitel 6.1.3.2 zu entnehmen. Das Strukturmodell von **31-d** zeigt, dass der Chloroformligand auch in diesem Fall eine zentrale Position in axialer Richtung zum Platin(II)-Fragment einnimmt, jedoch ist der  $d(\text{Pt1}\cdots\text{C15})$ -Abstand mit 3,409(2) [3,534] Å sogar kürzer als in den Verbindungen **28-30**, was auf den geringeren sterischen Anspruch des Chloridoliganden zurückzuführen ist. Allerdings verhindert die hohe Elektronegativität dieses Liganden trotz des größeren Überlapps des  $\sigma^*(\text{C-H})$ -Orbitals mit dem  $\text{Pt}(d_{z^2})$ -Orbital eine Zunahme der  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation. Infolgedessen ist die Aktivierung der koordinierenden C-H-Bindung vergleichbar mit der von Verbindung **30**.

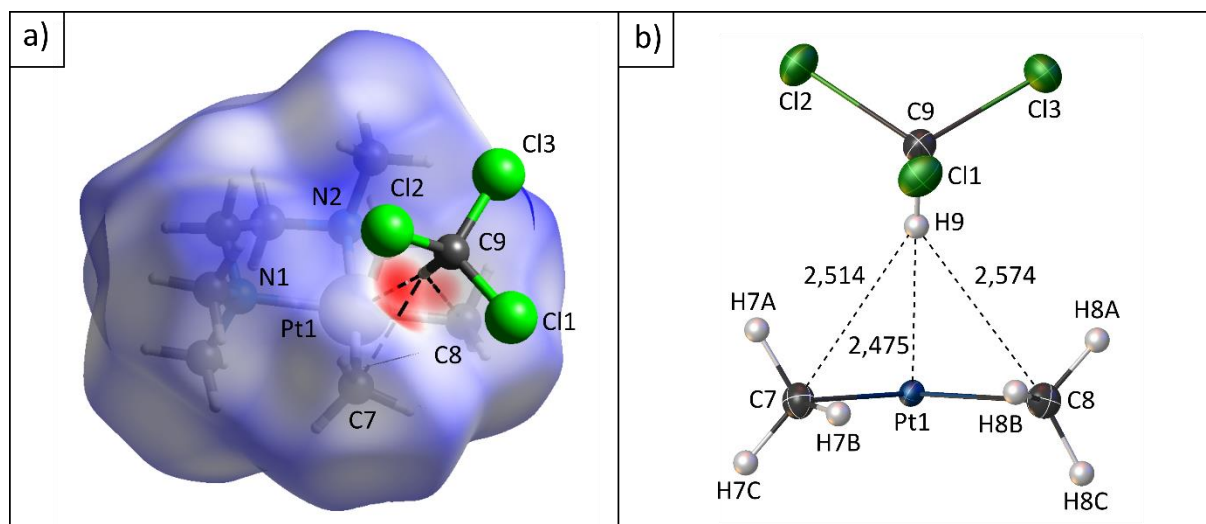
Wie bereits erwähnt wurde, konnte **31** lediglich als Chloroform-*d*-Komplex  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  synthetisiert werden. Alle Versuche diese Synthese durch Rekristallisation von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**27**) in  $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{CDCl}_3$  zu reproduzieren schlugen fehl. Bei einigen dieser Ansätze wurden jedoch die Verbindungen **27-CHCl<sub>3</sub>** und **27-CDCl<sub>3</sub>** (Abbildung 3.1 e)) als Hauptprodukte identifiziert. Im Gegensatz zum  $\sigma$ -Trichlormethan-*d*-Komplex (**31-d**) weisen die Chloroformmoleküle dieser Verbindungen keine Koordination zum jeweiligen Platinatom auf, sondern wechselwirken primär über eine  $\text{C}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^{\delta-}$ , bzw.  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^{\delta-}$ -Brückenbindungen mit dem Chloridoliganden des  $\text{Pt(II)}$ -Fragments. Die in Abbildung 3.4 dargestellten Hirshfeldoberflächen (siehe Kapitel 6.2.4) von **31-d** und **27-CHCl<sub>3</sub>** verdeutlichen den strukturellen Effekt der unterschiedlichen Wechselwirkungen der Chloroformmoleküle mit den  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ -Fragmenten.<sup>[144–148]</sup> Anhand der Analyse der Hirshfeldoberfläche des Strukturmodells von **31-d** kann eindeutig eine  $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkung festgestellt werden, während aufgrund der Hirshfeldoberflächenanalyse von **27-CHCl<sub>3</sub>** eine solche Wechselwirkung nicht bestätigt werden kann. Stattdessen weist das Chloroformmolekül aufgrund der  $\text{C}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindung einen starken Kontakt zum Chloridoliganden des  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ -Fragments auf. Der Umstand, dass sowohl Einkristalle von **31-d**, als auch der Verbindungen **27-CHCl<sub>3</sub>** und **27-CDCl<sub>3</sub>** isoliert werden konnten, weist auf zwei lokale Minima in der Potentialhyperfläche (PES) dieser Komplexe im Festkörper hin, welche nur minimale Energieunterschiede aufweisen. Diese Vermutung konnte durch DFT-Rechnungen unterstützt werden. Das Strukturmodell von Verbindung **27-CHCl<sub>3</sub>** weist mit  $d(\text{Pt1}\cdots\text{C15}) = 3,770(4)$  Å verglichen mit **31-d** einen größeren  $d(\text{Pt1}\cdots\text{C15})$ -Abstand auf. Der  $d(\text{Cl4}\cdots\text{C15})$ -Abstand beträgt 3,587(4) Å. Die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Cl})$ -, bzw.  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Cl})$ -Schwingungen der Chloroformmoleküle der Verbindungen **27-CHCl<sub>3</sub>** und **27-CDCl<sub>3</sub>** verursachen in den entsprechenden IR-Spektren (siehe Kapitel 6.1.3.2, Abbildungen 6.11 c) und d))



**Abbildung 3.4:** Darstellung der Hirshfeldoberflächen der  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ -Fragmente von a) **31-d** und b) **27·CHCl<sub>3</sub>** basierend auf den entsprechenden Strukturmodellen.<sup>[144–148]</sup> Die rot dargestellten Regionen der Hirshfeldoberflächen markieren Stellen an denen die Abstände der benachbarten Atome geringer sind als die Summe der jeweiligen Van-der-Waals-Radien, was in diesem Fall auf attraktive Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Diese werden in der Abbildung durch schwarz, gestrichelte Linien verdeutlicht.

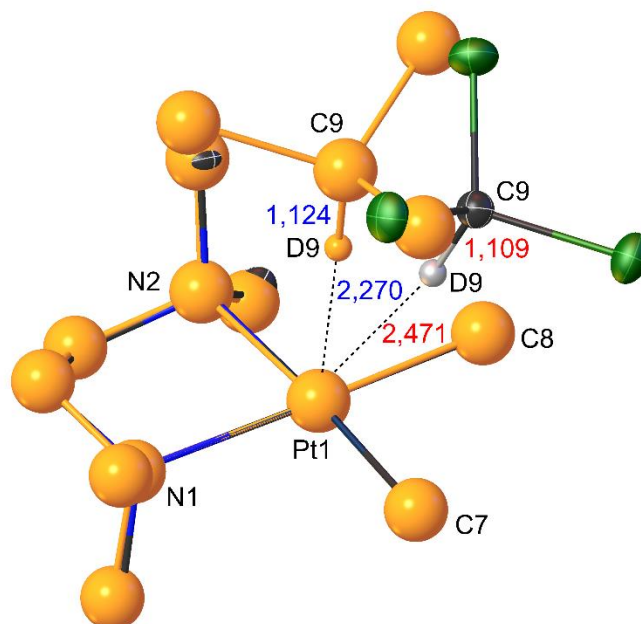
relativ scharfe Banden bei  $2963\text{ cm}^{-1}$  und  $2214\text{ cm}^{-1}$ . Die Rotverschiebung von  $56\text{ cm}^{-1}$  der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande von **27·CHCl<sub>3</sub>** gegenüber freiem Chloroform ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}) = 3019\text{ cm}^{-1}$ ) signalisiert auch in diesem Fall eine Aktivierung der C-H-Bindung.<sup>[236]</sup> Die Berechnung des C15-H15-Abstands anhand der IR-Daten ergibt einen Wert von  $d(\text{C15-H15}) = 1,095\text{ \AA}$ , was einer Aktivierung von  $0,015\text{ \AA}$  entspricht.<sup>[239]</sup> Der Vergleich der C-H-Bindungsaktivierung von **27·CHCl<sub>3</sub>** und **31-d** verdeutlicht in anschaulicher Form die Unterschiede der vorliegenden Wechselwirkungsmodi. Die klassische  $\text{C}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^{\delta-}$ -Wasserstoffbrückenbindung von **27·CHCl<sub>3</sub>** kommt primär durch elektrostatische Wechselwirkungen zustande. Die Rotverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Cl})$ -Bande indiziert zwar einen  $\text{Cl} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Ladungstransfer, jedoch spielt dieser eine sekundäre Rolle, weshalb die Aktivierung der C-H-Bindung in Relation zum vergleichsweise stark kovalent wechselwirkenden  $\eta^1(\text{C-D})\text{Pt}$ -Fragment von **31-d** gering ausfällt. Außerdem ist im IR-Spektrum von **27·CHCl<sub>3</sub>** keine signifikante Verbreiterung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Cl})$ -Bande, wie sie im Falle der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande von **31-d** vorliegt, zu erkennen.

Des Weiteren belegt die erfolgreiche Synthese von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})(\text{CHCl}_3)]$  (**44**), dass die Bildung von  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen nicht nur auf quadratisch-planare Platin(II)-Komplexe mit *btz- $N,N'$* -Liganden beschränkt ist. Auch mit dem Chelatliganden TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin) lassen sich solche Verbindungen synthetisieren. Allerdings ist **44** unter Normalbedingungen thermodynamisch instabil. Dieser Umstand erfordert eine kontinuierliche Kühlung der kristallinen Proben während der Handhabung, um eine Zersetzung dieser Verbindung durch Freisetzung von Chloroform zu vermeiden. Verglichen mit den bisher diskutierten  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen weist das experimentelle Strukturmodell von **44** (Abbildung 3.1 e), siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.34, Tabellen 6.30, 6.56, 6.57) einen etwas größeren Abstand zwischen dem Chloroformliganden und dem Zentralatom auf ( $d(\text{Pt1}\cdots\text{C9}) = 3,576(3)$  [3,394]  $\text{\AA}$ ). Anhand des IR-Spektrums von **44** (siehe Kapitel 6.1.3.2, Abbildung 6.12 b)) kann leider keine Aussage über die Lage



**Abbildung 3.5:** a) Darstellung der Hirshfeldoberfläche des  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$ -Fragments basierend auf dem Strukturmodell von **44**.<sup>[144–148]</sup> Die rot dargestellten Regionen der Hirshfeldoberflächen markieren Stellen, an denen die Abstände der benachbarten Atome geringer sind als die Summe ihrer Van-der-Waals-Radien. Die Kontakte zwischen dem H9-Atom des Chloroformliganden und den Pt1-, C7- und C8-Atomen sind zudem durch schwarze, gestrichelte Linien angedeutet. b) Darstellung des  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_3)]$ -Fragments des Strukturmodells von **44**. Die relevanten Abstände sind in Ångström angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der TMEDA-Ligand in dieser Abbildung nicht dargestellt.

der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande getroffen werden, da diese von Absorptionen, welche durch den TMEDA-Liganden hervorgerufen werden, überlagert wird. Um trotzdem eine Aussage über die Aktivierung der C-H-Bindung des Chloroformliganden treffen zu können, wurde aus diesem Grund auch die deuterierte Verbindung  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})(\text{CDCl}_3)]$  (**44-d**) hergestellt und mittels IR(ATR)-Spektroskopie charakterisiert, da die entsprechende  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande isoliert auftreten sollte. In der Tat signalisiert die starke Rotverschiebung dieser Bande bei  $2131$  [ $1926$ ]  $\text{cm}^{-1}$  gegenüber freiem  $\text{CDCl}_3$  ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}) = 2257$   $\text{cm}^{-1}$ ) eine starke Aktivierung der C-D-Bindung des Chloroformliganden (siehe Kapitel 6.1.3.2, Abbildung 6.12 c)).<sup>[241]</sup> Die Berechnung anhand der IR-spektroskopischen Daten ergibt einen Wert von  $d(\text{C9-D9}) = 1,109$  [ $1,124$ ] Å, welcher vergleichbar mit dem von **31-d** ist. Das experimentell ermittelte Strukturmodell von **44** (Abbildung 3.1 e)) zeigt, dass im Vergleich zu den bisher diskutierten  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen der Chloroformligand dieser Verbindung aus der axialen Position in Richtung der Methylgruppen rückt. Eine Hirshfeldoberflächenanalyse (Abbildung 3.5 a)) belegt aufgrund der Abwesenheit von Kontakten zwischen dem Chloroformliganden und den Methylgruppen des TMEDA-Liganden, dass diese Beobachtung nicht ausschließlich auf den sterischen Einfluss dieses Liganden zurückzuführen ist. Vielmehr scheint die C-H-Bindung des Chloroformliganden nicht nur eine attraktive Wechselwirkung mit dem Zentralatom einzugehen, sondern auch mit den Methylgruppen des Platin(II)-Fragments. Dies ist in Abbildung 3.5 a) durch die rot eingefärbten Regionen der Hirshfeldoberfläche ersichtlich, an denen die Abstände der benachbarten Atome kleiner sind als die Summe ihrer Van-der-Waals-Radien. Die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen und dem Wasserstoffatom des Chloroformliganden betragen lediglich  $d(\text{C7-H9}) = 2,512(12)$  Å, bzw.  $d(\text{C8-H9}) = 2,572(9)$  Å und sind damit um  $0,388$  Å, bzw.  $0,328$  Å kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Kohlenstoff ( $r_{\omega} = 1,70$  Å) und Wasserstoff ( $r_{\omega} = 1,20$  Å).<sup>[128,242]</sup> Hinsichtlich der Betrachtung von Verbindung **44** als mögliches Intermediat einer Spaltungsreaktion der C-H-Bindung des Chloroformliganden mit anschließender Methaneliminierung



**Abbildung 3.6:** Überlagerung des experimentellen (herkömmliche Farbkodierung,) und des theoretischen Strukturmodells (orange) von **44**. Die Werte der experimentellen und theoretischen Atomabstände sind in rot und blau dargestellt.

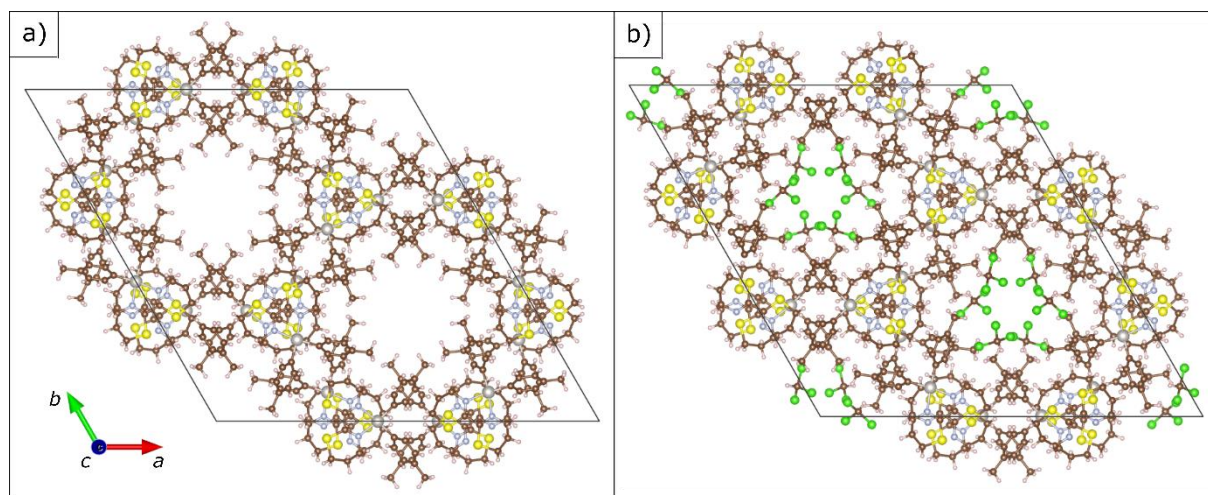
könnte diese Beobachtung aus einer reaktionsmechanistischen Perspektive womöglich als Hinweis für einen konzertierten gegenüber einem mehrstufigen Mechanismus gedeutet werden. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass der Chloroformligand des theoretischen Strukturmodells, welches durch Geometrieoptimierung des molekularen Systems ermittelt wurde, eine relativ zentrale Position in axialer Richtung zum  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$ -Fragment einnimmt. Eine Überlagerung des experimentellen mit dem theoretischen Strukturmodell ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Aufgrund der axialen Position des Chloroformliganden weist dieses Strukturmodell gegenüber den experimentellen Daten einen vergleichsweise geringen  $d(\text{Pt1}\cdots\text{C9})$ -Abstand von  $[3,394] \text{ \AA}$  auf, was eine stärkere  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation ermöglicht. Dementsprechend groß ist die Aktivierung der C-H-Bindung und der  $d(\text{C9-H9})$ -Abstand von  $[1,124] \text{ \AA}$ . Im theoretischen IR-Spektrum von **44-d**, basierend auf dem geometrieoptimierten Strukturmodell von **44**, manifestiert sich diese Aktivierung in einer im Vergleich zu freiem Chloroform- $d$  stark rotverschobene  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Schwingung ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = [1926] \text{ cm}^{-1}$ ). Aufgrund der Unterschiede der theoretischen und experimentellen Strukturmodelle bezüglich der Koordination des Chloroformliganden ist nicht auszuschließen, dass die Kontakte zwischen dem Wasserstoffatom des Chloroforms und den Methylgruppen des  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$ -Fragment auf der Hirshfeldoberfläche in Abbildung 3.5 a) durch Kristallpackungseffekte, bzw. weitere intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Nichtsdestotrotz wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die Reaktivität von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**43**) in Chloroformlösungen bei erhöhten Temperaturen anhand NMR-spektroskopischer Methoden untersucht, um eventuell eine C-H-Bindungsspaltungsreaktion zu beobachten. Alle Details und Ergebnisse zu diesen Studien sind in Kapitel 4.2 beschrieben.

Neben den in diesem Kapitel diskutierten  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen wurde zudem versucht noch weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse zu synthetisieren. Da die bisherigen Ergebnisse zeigten, dass primär die  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation für die Aktivierung der C-H-Bindung der Chloroformliganden dieser Verbindungen verantwortlich ist, wurde des Weiteren versucht die  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation in  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**28**) durch Methylsubstitution der



### 3.1 Kombinierte IR-Spektroskopie- und Röntgenbeugungsstudie zur Untersuchung von $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen im kristallinen Zustand

Wasserstoffatome der Phenylliganden in *para*-Position zu begünstigen. Durch den +I-Effekt der Methylgruppen der *para*-Tolyliganden in  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')]$  (**35**) sollte hierdurch die Elektronendichte am Platinatom erhöht werden, wodurch der entsprechende  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplex  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**36**) eine ausgeprägtere C-H-Aktivierung aufweisen sein sollte.



**Abbildung 3.7:** Darstellung der Elementarzellen von a)  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')]$  (**35**) und b)  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')](\text{CHCl}_3)$  (**35·CHCl<sub>3</sub>**) mit Blickrichtung entlang der c-Achse. Beide Verbindungen kristallisieren im trigonalen Kristallsystem, was die Ausbildung von Kanälen in c-Richtung begünstigt. Im Fall von **35** sind diese Kanäle vakant, während diese in der Elementarzelle von **35·CHCl<sub>3</sub>** durch die Chloroformmoleküle besetzt werden. Farbkodierung: C (braun), Cl (grün), H (weiß), N (silber), Pt (grau), S (gelb).

Aus diesem Grund wurde zunächst die Verbindung  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')]$  (**35**) erstmals synthetisiert und in Toluol rekristallisiert. Auf diese Weise konnten tiefrote Einkristalle gezüchtet, welche mittels eines Röntgenbeugungsexperiments charakterisiert wurden. Das entsprechende Strukturmodell (siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.29, Tabellen 6.28, 6.46, 6.47) zeigte bereits, dass die Sterik der Methylgruppen der *para*-Tolyliganden einen erheblichen Einfluss auf die Kristallstruktur ausübt. Während  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**) im monoklinen Raumgruppentyp  $P2_1/c$  vorliegt, kristallisiert  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')]$  (**35**) im trigonalen Raumgruppentyp  $R\bar{3}c$ . Hierdurch wird die Ausbildung von Kanälen entlang der c-Richtung des Einkristalls begünstigt (siehe Abbildung 3.7 a)). Der Versuch durch Rekristallisation von  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')]$  (**35**) in Chloroform den entsprechenden  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplex  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**36**) zu synthetisieren blieb erfolglos. Stattdessen bildete sich das Lösungsmitteladdukt  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')](\text{CHCl}_3)$  (**35·CHCl<sub>3</sub>**), welches ebenfalls durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert wurde. Diese Verbindung kristallisiert im trigonalen Raumgruppentyp  $R3c$ . Das entsprechende Strukturmodell (siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.30, Tabellen 6.28, 6.48, 6.49) zeigt keine Platinkoordination der in der Kristallpackung enthaltenen Chloroformmoleküle. Stattdessen befinden sich die Chloroformmoleküle in der Nähe der *para*-Tolyliganden und besetzen die Kanäle der trigonalen Kristallstruktur (siehe Abbildung 3.7 b)). Die Bildung des  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexes  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**36**) wird daher vermutlich nicht aufgrund einer Destabilisierung der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Koordination des Chloroforms seitens der Ligandensphäre, sondern durch Kristallpackungseffekte verhindert. Aufgrund der fehlenden  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkung weist die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande des Chloroforms im IR-Spektrum der Kristalle von **35·CHCl<sub>3</sub>** keine oder nur eine geringe Rotverschiebung auf und ist aufgrund der Überlagerung mit den

$\tilde{\nu}(\text{C-H})$ -Banden des  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')]$ -Fragments nicht eindeutig zu identifizieren (siehe Kapitel 6.1.3.2, Abbildung 6.13).

Zudem wurden Versuche unternommen, um durch Rekristallisation von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) in  $\text{CHCl}_3$  den entsprechenden  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplex  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**38**) herzustellen. Ähnlich wie im Fall von **36** sollte durch die Substitution der Phenylringe von **28** durch elektronenschiebende Methylgruppen die Elektronendichte am Platinatom erhöht werden, wodurch **38** verglichen mit **28** eine stärkere C-H-Aktivierung des koordinierenden Chloroformmoleküls aufweisen sollte. Jedoch bildeten sich bei allen Kristallisationsansätzen lediglich Kristalle von **37** bildeten. Mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen der Verbindungen **35** und **37** in Chloroformlösungen (siehe Kapitel 3.2) konnten jedoch die entsprechenden  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe **36** und **38** nachgewiesen werden. Daher verhindern im Festkörper möglicherweise in beiden Fällen Kristallpackungseffekte die  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Koordination, bzw. die Inkorporation der Chloroformmoleküle.

Des Weiteren wurden die Komplexe  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMEDA})]$  (**45**, DMEDA = *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin) und  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{EDA})]$  (**47**, EDA = Ethan-1,2-diamin) synthetisiert, um durch Rekristallisation dieser Verbindungen in Chloroform die entsprechenden  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMEDA})(\text{CHCl}_3)]$  und  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{EDA})(\text{CHCl}_3)]$  zu erhalten. Beide Ansätze blieben erfolglos. **45** reagiert mit Chloroform unter oxidativer Addition einer C-Cl-Bindung zu  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)\text{Cl}(\text{DMEDA})]$  (**46**), während **47** beinahe unlöslich in Chloroform ist. Trotzdem scheint diese Verbindung eine gewisse Reaktivität gegenüber chlorierten Lösungsmitteln aufzuweisen, was in Kapitel 4.2 näher diskutiert wird. Diese Ergebnisse liefern einen zusätzlichen Hinweis darauf, dass auch in diesen Verbindungen die  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation für die Stabilisierung der  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe entscheidend ist. Durch den zusätzlichen +I-Effekt der Methylgruppen des TMEDA-Liganden in **44** verglichen mit **45** und **47** wird die Elektronendichte am Platinatom erhöht, wodurch der  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplex durch  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation zumindest bei leicht erniedrigter Temperatur stabilisiert wird und sich kristallisieren lässt. Aufgrund der thermodynamischen Labilität von **44** unter Normalbedingungen scheint es nicht verwunderlich, dass die systematische Verringerung der Methylsubstituentenanzahl des EDA-Fragments zu einer elektronischen Destabilisierung der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkung und infolgedessen auch der entsprechenden  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMEDA})(\text{CHCl}_3)]$  und  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{EDA})(\text{CHCl}_3)]$  führt, weshalb die Isolierung und Kristallisation dieser Addukte fehlschlug.

Komplementär zu den Strukturmodellen der  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe wurden auch, falls möglich, die nichtkoordinierten Pt(II)-Verbindungen mittels Einkristallröntgenbeugungsexperimenten charakterisiert. Alle Details zu diesen Experimenten, als auch die Abbildungen der Strukturmodelle der Verbindungen  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**, siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.23, Tabellen 6.25, 6.34, 6.35),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**27**, siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.26, Tabellen 6.26, 6.40, 6.41),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**, siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.31, Tabellen 6.29, 6.50, 6.51)  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**43**, siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.33, Tabellen 6.30, 6.54, 6.55) und  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{EDA})]$  (**47**, siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.36, Tabellen 6.31, 6.60, 6.61) sind im Experimententeil zu finden. Des Weiteren wurde versucht, durch Rekristallisation von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**) in Dichlormethan und 1,1,2,2-Tetrachlorethan  $\sigma$ -Komplexe mit  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Koordination anderer Halogenalkane als Chloroform zu synthetisieren. Jedoch bildeten sich hierbei lediglich die Festkörperstrukturen  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**25**·**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**, siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.24, Tabellen 6.25, 6.36, 6.37) und  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  (**25**·**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>**, siehe Kapitel

6.2.3, Abbildung 6.25, Tabellen 6.26, 6.38, 6.39) aus, in denen die Halogenalkanmoleküle ohne direkte C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung in den jeweiligen Kristallpackungen als nichtkoordinierende Lösungsmittelmoleküle vorliegen. Die Synthese all dieser Verbindungen wird in Kapitel 6.1.3.1 näher beschrieben.

Zusammenfassend beinhaltet dieses Kapitel die Untersuchung der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkung einer Reihe von  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen anhand der kombinierten Analyse der auf Einkristallröntgenbeugungsexperimenten basierenden Strukturmodelle und der IR-spektroskopischen Daten aus IR(ATR)-Messungen. Die erfolgreiche Synthese und die Herstellung von Einkristallen der bekannten Verbindung  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**28**) und der bisher unbekannten Komplexe  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)_2]$  (**29**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**30**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**31-d**) und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})(\text{CHCl}_3)]$  (**44**) ermöglichte eine systematische Studie der Bindungsverhältnisse zwischen den entsprechenden Platinfragmenten und den Chloroformliganden. Die starke Rotverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -, bzw.  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Banden der Chloroformliganden legt nahe, dass es sich bei den betrachteten Verbindungen um  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe mit primär kovalent wechselwirkenden  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Einheiten und einer bereits im Grundzustand aktivierten C-H-Bindung des Chloroformliganden handelt, was auch durch die kombinierte Röntgenbeugungs- und IR-Studie unter hohen Drücken von Schmitz *et al.* belegt werden konnte.<sup>[222]</sup> Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, dass in diesen Verbindungen die  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation die elektronische Stabilisierung der kovalenten  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkung dominiert. Dementsprechend konnte gezeigt werden, dass eine Substitution des Pt(II)-Fragments mit elektronegativen Halogenidliganden zu einer Schwächung dieser C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung und zu einer Abnahme der C-H-Bindungsaktivierung durch Depopulierung des  $\text{Pt}(d_{z^2})$ -Donororbitals führt. Die Plausibilität der Interpretation dieser experimentellen Daten wurde zusätzlich durch die komplementären theoretischen Ergebnisse untermauert. Demnach beschreibt dieses Kapitel in systematischer und detaillierter Weise eine der wenigen bisher experimentell realisierten Studien an  $\sigma$ -Komplexen mit  $\eta^1(\text{C-H})M$ -Einheiten.



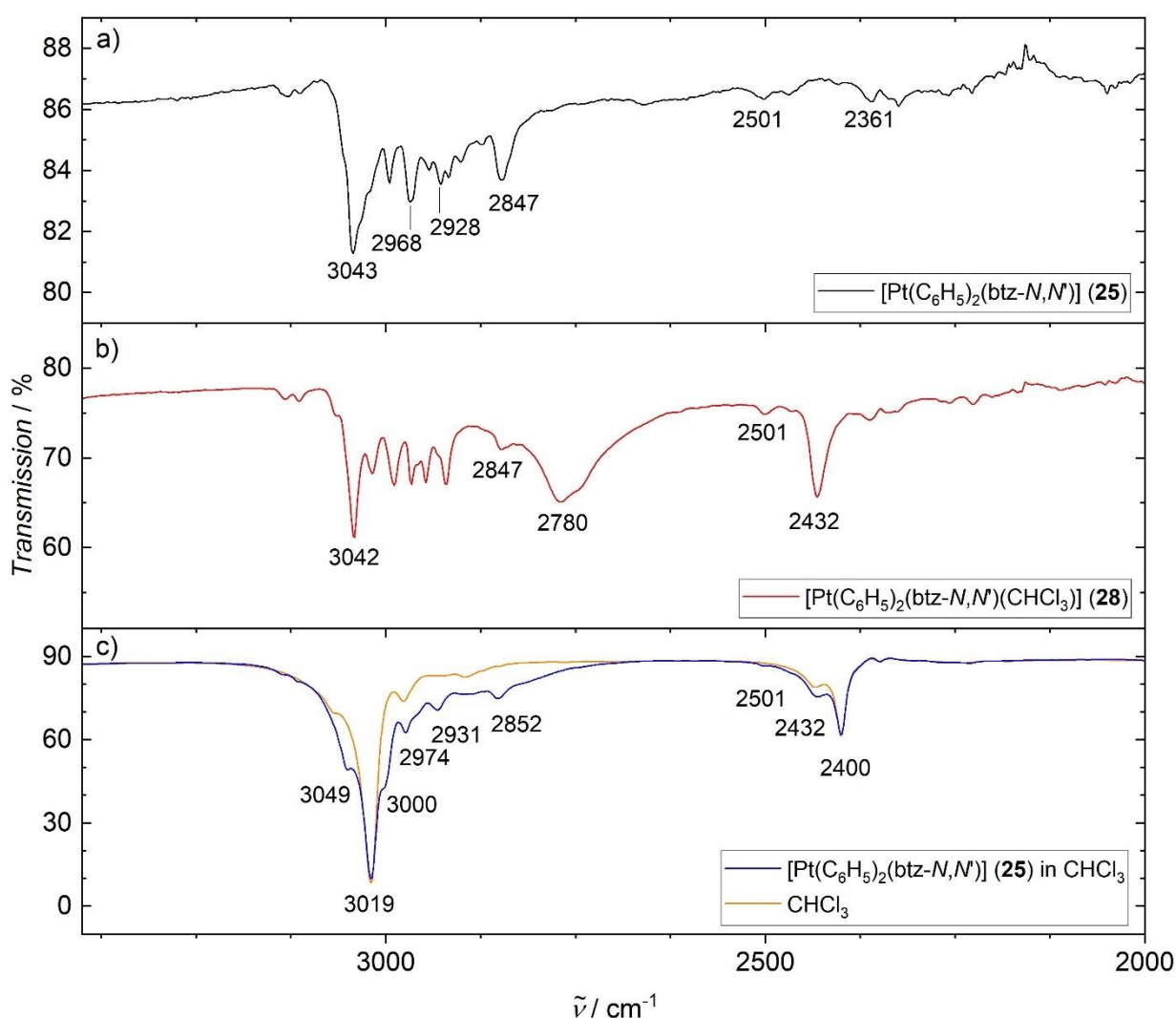
## 3.2 IR-Spektroskopiestudien zur Untersuchung von $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen in Chloroformlösungen

Ergänzend zu den im vorherigen Kapitel diskutierten Ergebnissen der IR- und Röntgenbeugungsstudien an Einkristallen wurde im Rahmen dieser Arbeit des Weiteren untersucht, inwiefern sich  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen von  $\text{CHCl}_3$ -, bzw.  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen und den Verbindungen  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**27**),  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')]$  (**35**),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**43**) nachweisen und analysieren lassen.

IR- und NMR-spektroskopische Methoden stellen seit dem ersten Nachweis der verwandten  $\sigma$ -Alkan-Komplexe die Hauptcharakterisierungsmethoden zur Untersuchung solcher Verbindungen in Lösungen dar.<sup>[15,16,41–44,243–251]</sup> Hierbei wird üblicherweise das Problem der Isolierung von  $\sigma$ -Alkan-Komplexen im Festkörper durch die direkte *in situ*-Synthese und Analyse in Lösung umgangen. Nichtsdestotrotz konnten durch Kristallisation die eingangs erwähnten Verbindungen  $\text{Fe}(\text{DAP})(n\text{-Heptan})$ ,  $[\{(\text{}^t\text{-BuArO}_3)\text{tacn}\}\text{U}(\text{cy})]\cdot(\text{cy})$  ( $\text{}^t\text{-BuAr}$  = 1,3-Di-*tert*-butylbenzol;  $\text{tacn}$  = 1,4,7-Triazacyclononan;  $\text{cy}$  = Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, Methylcyclohexan) in Form von Einkristallen synthetisiert werden (siehe Kapitel 1).<sup>[45–47]</sup> Des Weiteren ermöglichte die Hydrierung von  $\pi$ -Alken-Rhenium(I)-Komplexsalzen im Festkörper die Herstellung der Verbindungen  $[\text{Rh}(\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2)(\eta^2, \eta^2\text{-C}_7\text{H}_{12})][\text{BAr}^F_4]$  ( $\text{R}$  = *iso*-Butyl für  $n$  = 2;  $\text{R}$  = Cyclohexyl für  $n$  = 2-5;  $\text{Ar}^F$  = 3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ ) und  $[\text{Rh}(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PCy}_2)(\text{L})][\text{BAr}^F_4]$  ( $\text{Cy}$  = Cyclohexyl,  $\text{L}$  = *n*-Pentan für  $n$  = 2;  $\text{L}$  = Cyclooctan für  $n$  = 3-5) in kristalliner Form.<sup>[49–55]</sup> Bemerkenswerterweise konnte bisher keiner der im Festkörper isolierten Vertreter der Verbindungsklasse der  $\sigma$ -Alkan-Komplexe in Lösung analysiert werden, da selbst bei tiefen Temperaturen keine Koordination der entsprechenden Alkane nachgewiesen werden konnte. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass in diesen Verbindungen Kristallpackungseffekte und dispersive Wechselwirkungen zwischen dem jeweiligen Alkan und den Liganden des  $\text{ML}_n$ -Fragments signifikant zur Stabilisierung der  $\sigma$ -Komplexe beitragen.<sup>[42]</sup> Daher werden  $\sigma$ -Alkan-Komplexe in Lösung typischerweise entweder durch Protonierung eines Alkyliganden<sup>[249]</sup> oder durch photochemische Carbonyl- oder Wasserstoffabstraktion in Gegenwart von Alkanen synthetisiert und *in situ* analysiert.<sup>[41–44,245–247,249–251]</sup> Gewöhnliche NMR-Messungen dienen hierbei dem Nachweis der  $\sigma$ -Alkan-Komplexe, während kinetische Studien mittels zeitaufgelöster IR-Messungen (TRIR) bei Raumtemperatur oder Tieftemperatur-FTIR-Messungen Aussagen über die Reaktivität und Halbwertszeit dieser Verbindungen ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte jedoch anhand von FTIR-Messungen zunächst die Formierung von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**28**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**28-d**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**31-d**),  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**36-d**),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**38-d**) und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})(\text{CDCl}_3)]$  (**44-d**) durch Ausbildung kovalenter  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -, bzw.  $\eta^1(\text{C-D})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen der Verbindungen  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**27**),  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')]$  (**35**),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**43**) mit  $\text{CHCl}_3$ - und  $\text{CDCl}_3$ -Lösungsmittelmolekülen nachgewiesen werden. Ein analoges Experiment wurde mit  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) in einer  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung durchgeführt. Die experimentellen Details sind unter 6.1.3.2 ausführlich beschrieben.

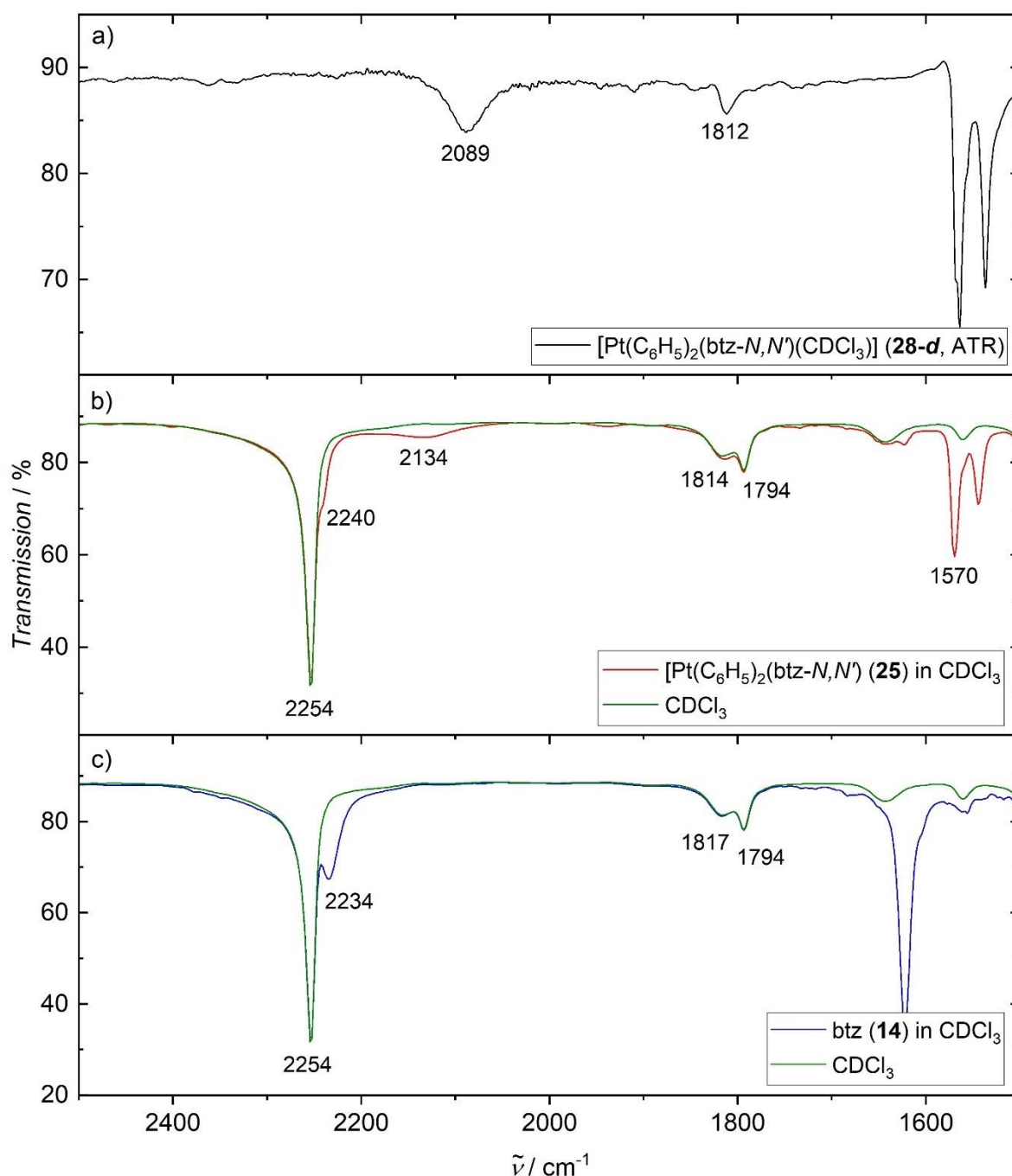
Für den Nachweis von  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen zwischen  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**) und dem Lösungsmittel Chloroform ist es zunächst hilfreich die zu erwartende Rotverschiebung der entsprechenden  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande anhand des IR-Spektrums von kristallinem  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**28**, Abbildung 3.8 b)) abzuschätzen. Dieses zeigt im Vergleich zu dem der kristallinen Stammverbindung  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**, Abbildung 3.8 a)) eine breite Bande bei 2780 [2731]  $\text{cm}^{-1}$ , welche der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Valenzschwingung des koordinierenden Chloroformmoleküls zugeordnet werden kann. Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, führt die kovalente  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen zu einer Bindungsaktivierung, welche sich im IR-Spektrum durch eine deutliche Rotverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande gegenüber der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H})$ -Absorption von freiem Chloroform ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}) = 3019 \text{ cm}^{-1}$ ) bemerkbar macht.<sup>[236]</sup>



**Abbildung 3.8:** IR(ATR)-Spektren kristalliner Proben von a)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**) und b)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**28**). c) Vergleich der IR-Spektren einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**) in Chloroform (blau) und reinem Chloroform (orange).

Der Oberton der  $\delta_2(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande im IR-Spektrum von **28** bei  $2432\text{ cm}^{-1}$  ist gegenüber dem von freiem Chloroform ( $\delta_2(\text{C-H}) = 2400\text{ cm}^{-1}$ ) hingegen blauverschoben.<sup>[236]</sup> Mit diesen Informationen über die Auswirkung der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkung auf das Absorptionsverhalten kristalliner Proben von **28** lässt sich nun auch das Spektrum einer Chloroformlösung von **25** interpretieren. Dieses kann mithilfe von Abbildung 3.8 c) direkt mit dem Spektrum von reinem Chloroform verglichen werden. Die Absorption der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H})$ -Schwingung von freiem Chloroform ist übereinstimmend mit den Literaturdaten bei  $3019\text{ cm}^{-1}$  zu finden.<sup>[236]</sup> Die Ursache der Schulter dieser Bande bei ca.  $3067\text{ cm}^{-1}$ , sowie der Banden bei  $2977\text{ cm}^{-1}$  und  $2895\text{ cm}^{-1}$  des Spektrums von freiem Chloroform konnte nicht gänzlich geklärt werden. Jedoch ist in der Literatur ein ähnliches Absorptionsverhalten von Chloroform dokumentiert. Möglicherweise sind diese Absorptionen auch auf  $\tilde{\nu}(\text{C-H})$ -Schwingungen des Stabilisators Ethanol zurückzuführen, welcher laut Literatur Banden bei  $2974\text{ cm}^{-1}$  und  $2887\text{ cm}^{-1}$  aufweist.<sup>[236]</sup> Das Spektrum von  $\text{CDCl}_3$  in Abbildung 3.9 b) weist keine entsprechenden  $\tilde{\nu}(\text{C-D})$ -Banden auf. Die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H})$ -Absorption im Spektrum der Chloroformlösung von **25** weist im Gegensatz zum Spektrum von freiem Chloroform eine Schulter bei ca.  $3000\text{ cm}^{-1}$  auf, deren Ursache durch Isotopenmarkierung des Chloroforms näher analysiert wurde und im Folgenden noch diskutiert wird, und fällt dann in Form einer breiten Schulter bis zu einer Wellenzahl von ca.  $2700\text{ cm}^{-1}$  ab. Die überlagerten Maxima bei  $3049\text{ cm}^{-1}$ ,  $2974\text{ cm}^{-1}$ ,  $2931\text{ cm}^{-1}$  und  $2852\text{ cm}^{-1}$  (**25**, kristalline Probe:  $\tilde{\nu}(\text{C-H}) = 3043\text{ cm}^{-1}$ ,  $2968\text{ cm}^{-1}$ ,  $2928\text{ cm}^{-1}$  und  $2847\text{ cm}^{-1}$ ) kommen durch  $\tilde{\nu}(\text{C-H})$ -Schwingungen des  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$ -Fragments in Kombination mit den Banden geringerer Intensität des freien Chloroforms in diesem Bereich zustande. Die darunterliegende breite Bande bis hin zu einer Wellenzahl von ca.  $2700\text{ cm}^{-1}$ , welche deutlich eine zusätzliche Absorption verglichen mit reinem Chloroform signalisiert, kann jedoch anhand eines Vergleichs mit dem Spektrum in Abbildung 3.8 a) nicht auf  $\tilde{\nu}(\text{C-H})$ -Schwingungen des  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$ -Fragments zurückgeführt werden. Vermutlich kommt diese Absorption durch die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Valenzschwingung der koordinierenden Chloroformmoleküle in Lösung zustande. Unter Berücksichtigung der in Flüssigkeiten herrschenden Moleküldynamik ist das Erscheinungsbild einer solch breiten Absorption durchaus zu erwarten. Anders als im Festkörper, in welchem die Kristallpackung den Abstand zwischen dem Platinatom und dem Chloroformmolekül auch im Falle von möglichen Fehlordnungen stark einschränkt, liegt in Lösung ein Gleichgewicht zwischen  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$ -Molekülen sowohl mit, als auch ohne  $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkungen zu koordinierenden Chloroformmolekülen in unterschiedlichen Konformationen vor. Im Rahmen dieses chemischen Gleichgewichts findet ein stetiger Austausch, bzw. eine Assoziation und Dissoziation der Chloroformliganden statt, woraus ein Kontinuum an verschiedenen  $d(\text{Pt}\cdots\text{HCCl}_3)$ -Abständen resultiert. Aufgrund der Abhängigkeit der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkung vom  $d(\text{Pt}\cdots\text{HCCl}_3)$ -Abstand führt dieses Kontinuum zu Unterschieden bezüglich des Ausmaßes der C-H-Bindungsaktivierung und infolgedessen zu einer breiten Absorption im IR-Spektrum von **25** in Lösung. Zudem ist diese Banden durch die Anregung von Rotationsmoden verbreitert. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der Bandenbreite nicht zwischen dem *Mono*- und *Bis*- $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen differenziert werden kann, welche in Lösung, analog zu den Einkristallstrukturmodellen von **28** und **29** (siehe Kapitel 3.1), beide vorliegen können.

Einen weiteren Hinweis, dass diese Bande durch die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Valenzschwingungen der koordinierenden  $\text{CHCl}_3$ -Moleküle hervorgerufen wird, liefert die Betrachtung des ersten Obertons der Deformationsschwingung von Chloroform bei  $2400\text{ cm}^{-1}$ . Verglichen mit reinem Chloroform weist diese Bande im Spektrum einer Lösung von **25** in  $\text{CHCl}_3$  eine geringfügig ausgeprägtere Absorption bei  $2432\text{ cm}^{-1}$  auf. Aufgrund der exakten Übereinstimmung mit der Wellenzahl des Obertons der  $\delta_2(\text{C-H})$ -Schwingung von koordinierendem Chloroform im Spektrum von **28** (Abbildung 3.8 b)) kommt diese Bande vermutlich ebenfalls durch die Ausbildung kovalenter Wechselwirkungen zwischen den Chloroformmolekülen und den  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$ -Fragmenten zustande.



**Abbildung 3.9:** a) IR(ATR)-Spektrum einer kristallinen Probe von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**28-d**). b) Vergleich der IR-Spektren einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**) in Chloroform-*d* (rot) und reinem Chloroform-*d* (grün). c) Vergleich der IR-Spektren einer Lösung von btz (**14**) in Chloroform-*d* (blau) und reinem Chloroform-*d* (grün).

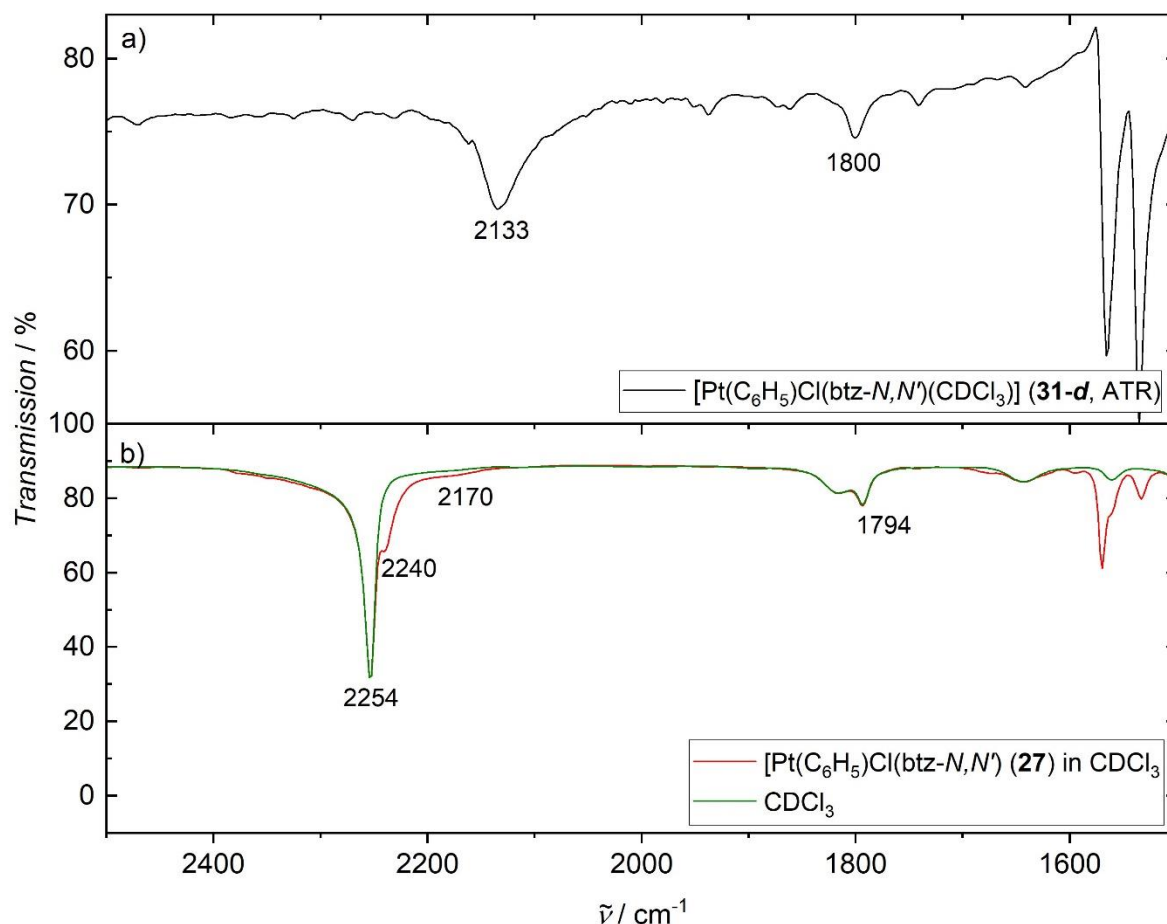
Da die Überlagerungen der Banden der  $\tilde{\nu}(\text{C-H})$ -Schwingungen des  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$ -Fragments mit der Absorption der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Valenzschwingung die Interpretation der Spektren in Abbildung 3.8 c) und die Identifikation der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande des koordinierenden Chloroformmoleküls erschweren, wurde ein analoges Experiment mit einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von **25** durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 3.9 b) gezeigt und können direkt mit dem Spektrum der kristallinen Probe

von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**28-d**) in Abbildung 3.9 a) verglichen werden. Dieses weist  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -, bzw.  $\delta_2(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Banden bei  $2089$  [ $2020$ ]  $\text{cm}^{-1}$ , bzw.  $1812$   $\text{cm}^{-1}$  auf. Ohne den störenden Einfluss der  $\tilde{\nu}(\text{C-H})$ -Schwingungen des  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$ -Fragments kann die Absorption bei  $2134$   $\text{cm}^{-1}$  somit auf  $\eta^1(\text{C-D})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen zwischen **25** und  $\text{CDCl}_3$  zurückgeführt werden. Auch in diesem Fall weist diese Bande eine auffallend große Linienbreite auf, die wiederum auf das Kontinuum möglicher  $d(\text{Pt}\cdots\text{DCCl}_3)$ -Abstände in Lösung zurückzuführen ist. Die maximale Absorption ist zwar verglichen mit der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande in Abbildung 3.9 a) um  $45$   $\text{cm}^{-1}$  blauverschoben, jedoch ist zu beobachten, dass ähnlich wie bei der kristallinen Probe bis zu einer Wellenzahl von ca.  $2060$   $\text{cm}^{-1}$   $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Schwingungen angeregt werden. Dies lässt darauf schließen, dass durch die  $\eta^1(\text{C-D})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen zwischen **25** und  $\text{CDCl}_3$  in Lösung eine ähnlich starke C-D-Aktivierung, bzw. vergleichbare  $d(\text{Pt}\cdots\text{DCCl}_3)$ -Abstände vorliegen können wie in **28-d**. Die entsprechende  $\delta_2(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande macht sich ebenso wie in Abbildung 3.8 c) durch eine geringfügig intensivere Absorption ( $\delta_2(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 1814$   $\text{cm}^{-1}$ ) im Bereich der Schulter der  $\delta_2(\text{C-D})$ -Bande von freiem Chloroform bei  $1794$   $\text{cm}^{-1}$  bemerkbar. Die Schultern der Absorptionen der  $\tilde{\nu}(\text{C-D})$ - und  $\tilde{\nu}(\text{C-H})$ -Schwingungen ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}) = 2254$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}) = 3019$   $\text{cm}^{-1}$ ) der Lösungsmittel bei ca.  $2240$   $\text{cm}^{-1}$  und  $3000$   $\text{cm}^{-1}$  in den Spektren von **25** in  $\text{CDCl}_3$ , bzw.  $\text{CHCl}_3$  konnten zunächst nicht zugeordnet werden. Der Verdacht, dass diese Banden eventuell aus einer Rotverschiebung durch Ausbildung von  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -, bzw.  $\text{C}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -Brückenbindungen zwischen dem (btz- $N,N'$ )-Liganden und den Chloroformmolekülen resultieren, konnte jedoch anschließend durch eine entsprechende Messung des freien Liganden in  $\text{CDCl}_3$  bestätigt werden. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abbildung 3.9 c) dargestellt. Verglichen mit reinem  $\text{CDCl}_3$  weist das Spektrum der btz-Lösung eine zusätzliche Bande bei  $2234$   $\text{cm}^{-1}$  auf. Diese Absorption ist auf die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D})$ -Schwingung von Chloroform-*d*, welches mittels  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -Brückenbindungen mit den btz-Molekülen interagiert, zurückzuführen. Die daraus resultierende Rotverschiebung beträgt  $20$   $\text{cm}^{-1}$  gegenüber freiem Chloroform-*d* und ist damit wesentlich größer als im Falle der  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -Brückenbindungen mit dem Chelatliganden der Verbindung **25** (ca.  $14$   $\text{cm}^{-1}$ ). Dieser Effekt ist durch die ungehinderte Ausbildung von  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -Brückenbindungen zwischen den freien btz- und  $\text{CDCl}_3$ -Molekülen zu begründen, während diese Wechselwirkungen durch die Koordination des (btz- $N,N'$ )-Liganden an das  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ -Fragment größtenteils unterbunden wird. Dies bewirkt eine Schwächung der  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -Brückenbindungen und eine geringere Rotverschiebung der entsprechenden Bande im Spektrum von Chloroformlösungen von **25** verglichen mit freiem btz. Eine zusätzliche Schwächung der  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -Brückenbindungen resultiert aus der Elektronendonation des Komplexliganden aufgrund der Platinkoordination, wodurch die negative Partialladung am Stickstoffatom reduziert wird.

Zusammenfassend konnte bisher in diesem Kapitel anhand IR-spektroskopischer Studien von **25** in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CDCl}_3$  die Bildung der entsprechenden  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe **28** und **28-d** nachgewiesen werden. In Relation zu den  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ - und  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Banden der Chloroformliganden von **28** und **28-d** weisen die entsprechenden Banden in Lösung aufgrund des chemischen Gleichgewichts zwischen koordinierendem und freiem Chloroform eine geringere Intensität und eine größere Linienbreite auf. Ein Vergleich mit den IR(ATR)-Spektren der kristallinen Proben von **28** und **28-d** belegt zwar, dass die Dynamik in Lösung im Durchschnitt zu einer Schwächung der C-H-, bzw. C-D-Aktivierung führt, jedoch können die  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -, bzw.  $\eta^1(\text{C-D})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen in Lösung eine ähnlich stark ausgeprägte Aktivierung hervorrufen.

Diese Ergebnisse sollten durch den Nachweis und die Analyse weiterer  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe in Lösung untermauert werden. Hinsichtlich der Ergebnisse der kombinierte IR- und Röntgenbeugungsstudie an  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen im kristallinen Zustand (siehe

Kapitel 3.1), welche darauf hinweisen, dass in diesen Verbindungen primär die  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation für die C-H-Bindungsaktivierung der Chloroformliganden verantwortlich ist, erschien es naheliegend auch in Lösung gezielt die C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung durch systematische Manipulation der Elektronendichte am Platinatom zu beeinflussen, um auch diese Erkenntnis zu verifizieren.



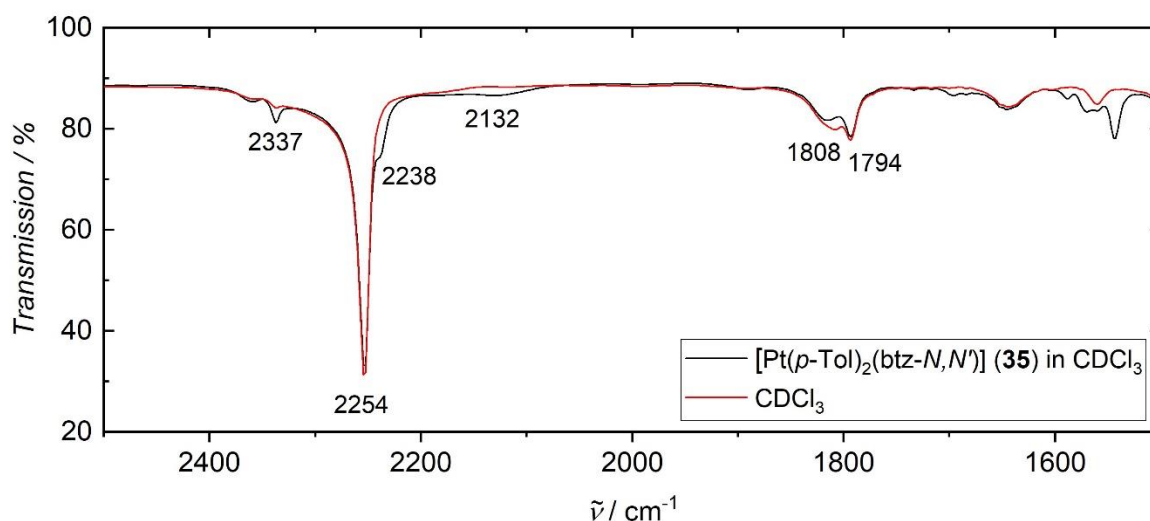
**Abbildung 3.10:** a) IR(ATR)-Spektrum einer kristallinen Probe von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{btz-}N,N')](\text{CDCl}_3)$  (**31-d**). b) Vergleich der IR-Spektren einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**27**) in Chloroform-*d* (rot) und reinem Chloroform-*d* (grün).

Daher wurde im nächsten Schritt eine gesättigte Chloroformlösung von Verbindung **27** untersucht. Die Verwendung von  $\text{CDCl}_3$  sollte gewährleisten, dass durch die Isotopenmarkierung die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande ohne den störenden Einfluss von  $\tilde{\nu}(\text{C-H})$ -Schwingungen des  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ -Fragments analysiert werden kann. Verglichen mit **28-d** wird in **31-d** durch die Substitution eines Phenylrings durch den Chloridoliganden die Elektronendichte am Platinatom deutlich verringert, was zu einer schwächeren  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation und geringeren C-D-Aktivierung führt. Die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande im Spektrum der kristallinen Probe von **31-d** (Abbildung 3.10 a) zeigt gegenüber **28-d** eine Blauverschiebung von 44  $\text{cm}^{-1}$  und liegt bei 2133 [2102]  $\text{cm}^{-1}$ , während die  $\delta_2(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande eine Rotverschiebung um 12  $\text{cm}^{-1}$  hin zu einer Wellenzahl von 1800  $\text{cm}^{-1}$  aufweist. Im Spektrum von **27** in  $\text{CDCl}_3$  ist die entsprechende  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande lediglich als leicht erhöhte Absorption bei ca. 2170  $\text{cm}^{-1}$  ohne lokales

Maximum zu beobachten. Diese geht direkt in die Absorption der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{N})$ -Bande über, welche durch  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -Brückenbindungen zustande kommt. Daher wurde versucht, das Maximum der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Absorption durch Differenzanalyse des Spektrums von **27** in  $\text{CDCl}_3$  und dem des freien  $\text{CDCl}_3$  zu bestimmen. Leider war auch in diesem Fall kein lokales Maximum der Absorption zu identifizieren. Die Problematik der geringen Intensität der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande resultiert aus der geringen Löslichkeit von **27** in Chloroform. Nichtsdestotrotz zeigt ein Vergleich der Abbildungen 3.9 b) und 3.10 b) eine signifikante Blauverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande im Spektrum von **27** in  $\text{CDCl}_3$  relativ zum Spektrum von **25** in  $\text{CDCl}_3$  und unterstützt somit das Konzept der von der  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-D})$ -Rückdonation dominierten C-D-Aktivierung.

Im nächsten Schritt wurde versucht mittels Methylsubstitution der *para*-ständigen Protonen der Phenylringe von **25** die Elektronendichte am Platinzentrum durch den elektronenschiebenden Charakter der Methylgruppen zu erhöhen. Die logische Folge einer C-D $\cdots$ Pt-Wechselwirkung mit einem  $\text{CDCl}_3$ -Molekül wäre eine Progression der C-D-Aktivierung und eine Rotverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande verglichen mit **28-d**.

Aus diesem Grund wurde die Verbindung  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')]$  (**35**) erstmals synthetisiert. Durch Rekristallisation in Chloroform sollte anschließend der  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplex  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**36**) hergestellt werden. Jedoch zeigten die Ergebnisse der Röntgenbeugungsstudie an den gewonnenen Einkristallen, dass es sich lediglich um das Lösungsmitteladdukt  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')]\cdot(\text{CHCl}_3)$  (**35**·**CHCl**<sub>3</sub>) handelte. Wie bereits in Kapitel 3.1 diskutiert wurde, deuten die Ergebnisse der Röntgenbeugungsstudien von **35** und **35**·**CHCl**<sub>3</sub> darauf hin, dass die Bildung des  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexes  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**36**) im Festkörper nicht durch eine elektronische Destabilisierung der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Koordination des Chloroforms, sondern durch Kristallpackungseffekte verhindert wird.



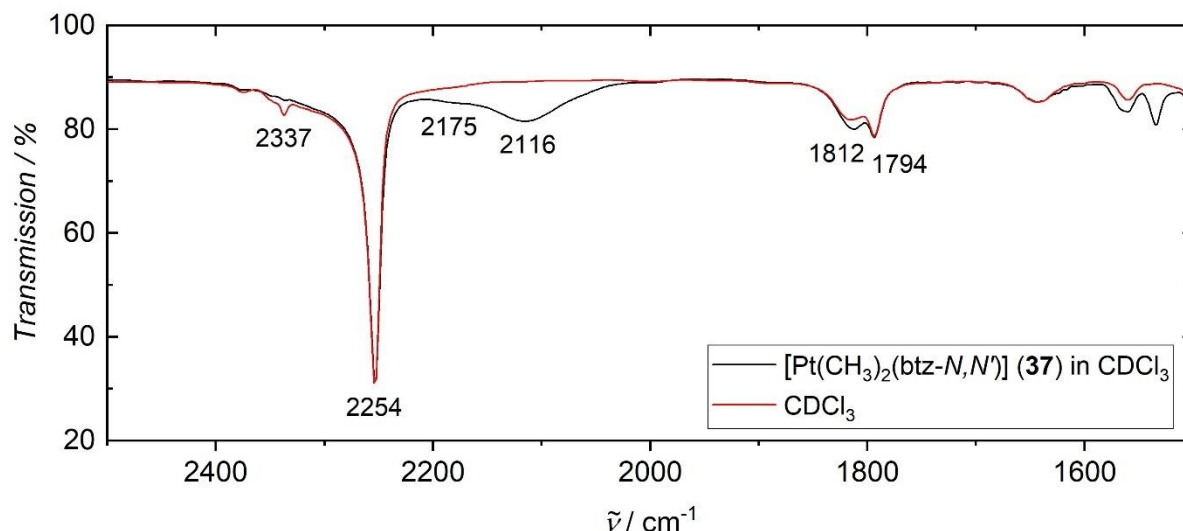
**Abbildung 3.11:** IR-Spektren einer Lösung von  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')]$  (**35**) in Chloroform-*d* (schwarz) und reinem Chloroform-*d* (rot).

Um diese Annahme zu überprüfen wurde jeweils eine IR(Transmission)-Messung einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von **35** und reinem  $\text{CDCl}_3$  zur Referenzierung durchgeführt. Das Ergebnis dieser Experimente ist in Abbildung 3.11 gezeigt. Ein Vergleich mit Abbildung 3.9 b) zeigt, dass die IR-Messungen an  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen von **25** und **35** im Bereich zwischen  $1500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  nahezu identische Spektren liefern, was eine analoge Interpretation der Ergebnisse erlaubt. Die ausgeprägte Rotverschiebung der stark verbreiterten  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande bei  $2132\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Absorption der  $\tilde{\nu}(\text{C-D})$ -Valenzschwingung von freiem Chloroform bei  $2254\text{ cm}^{-1}$  weist auf eine Aktivierung der C-D-Bindung von Chloroform-*d* durch  $\eta^1(\text{C-D})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen hin. Trotz des fehlenden Nachweises der Bildung eines  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexes von **35** im kristallinen Zustand konnte durch diese Beobachtung die Bildung von  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**36-d**) in  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen nachgewiesen werden. Die maximale Absorption der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande wurde hierbei mit einem Fit einer Lorentz-Funktion ermittelt und ist gegenüber der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande von **25** in Lösung marginal um  $2\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. Unter Berücksichtigung des Fehlers bei der Bestimmung dieser Werte, welcher in derselben Größenordnung liegt wie die Unterschiede der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Banden, kann anhand dieser Daten kein Einfluss der Methylgruppe der *para*-Tollylliganden auf die C-D-Bindungsaktivierung des Chloroformliganden nachgewiesen werden. Die entsprechende  $\delta_2(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande ist bei einer Wellenzahl von  $1808\text{ cm}^{-1}$  zu finden und wird vom Oberton der Deformationsbande von freiem  $\text{CDCl}_3$  überlagert. Diese Bande ist gegenüber **25** in  $\text{CDCl}_3$  geringfügig, jedoch signifikant um  $7\text{ cm}^{-1}$  blauverschoben. Insofern lassen sich kleine elektronische Unterschiede zwischen **25** und **35** infolge der Substitution der Phenylliganden sensitiv über die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ - bzw. die  $\delta_2(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Banden nachweisen. In Folgestudien soll diese Beobachtung nun genutzt werden, um die C-D-Bindungsaktivierung infolge der  $\eta^1(\text{C-D})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen zwischen dem Pt(II)-Komplexzentrum und  $\text{CDCl}_3$  in Abhängigkeit der Donor/Akzeptor-Charakteristik der Liganden aufzuklären. Die Absorption bei ca.  $2238\text{ cm}^{-1}$  ist wiederum auf  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -Brückenbindungen zwischen Chloroform-*d* und den Stickstoffatomen des (btz-*N,N'*)-Liganden zurückzuführen. Die Bande bei  $2337\text{ cm}^{-1}$  kommt durch eine geringfügige  $\text{CO}_2$ -Verunreinigung der Probenkammer bei der Transmissionsmessung zustande und ist der  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{CO})$ -Schwingung zuzuordnen. Diese Bande ist auch in einigen der im Folgenden gezeigten Spektren zu finden und wird bei deren Diskussion nicht eigens erwähnt.

Die IR-spektroskopische Untersuchung von **35** in  $\text{CDCl}_3$  zeigte einen relativ geringen Einfluss der Methylgruppen der *para*-Tollylliganden auf die C-D-Bindungsaktivierung des Chloroformliganden in **36-d**. Daher wurde versucht, die Elektronendichte am Metallzentrum durch den +I-Effekt Pt-gebundener Methylgruppen zu erhöhen. Aus diesem Grund wurde die Verbindung  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) erstmals synthetisiert. Einkristalle dieser Verbindung konnten durch Rekristallisation in Toluol gewonnen werden. Die Präparation von Einkristallen des  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexes  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**38**) durch Rekristallisation von **37** in Chloroform schlug jedoch fehl, da alle Versuche lediglich das Edukt lieferten. Wie am Beispiel des *para*-Tollyl-Komplexes gezeigt werden konnte, bedeutet dies aber keinesfalls die Absenz des  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexes in Lösung. Daher wurde eine Lösung von **37** in  $\text{CDCl}_3$  IR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum in Abbildung 3.12 zeigt ein ähnliches Absorptionsmuster wie die bisher diskutierten Verbindungen. Jedoch weist die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande bei  $2116\text{ cm}^{-1}$  eine wesentlich stärkere Absorption auf, was auf eine relativ hohe Konzentration des  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexes, bzw. auf eine verhältnismäßig große Gleichgewichtskonstante bezüglich der Assoziation (Hinreaktion) und Dissoziation (Rückreaktion) der Chloroformmoleküle hinweist. Des Weiteren signalisiert die Rotverschiebung von  $138\text{ cm}^{-1}$  dieser Absorption verglichen mit der  $\tilde{\nu}(\text{C-D})$ -Bande von freiem  $\text{CDCl}_3$  bei  $2254\text{ cm}^{-1}$  die stärkste C-D $\cdots$ Pt-



Wechselwirkung der bisher untersuchten Komplexe. Diese Beobachtung fügt sich nahtlos in das Bild der durch  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-D})$ -Rückdonation dominierten C-D-Aktivierung ein. Die  $\delta_2(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande ist bei  $1812\text{ cm}^{-1}$  zu finden.

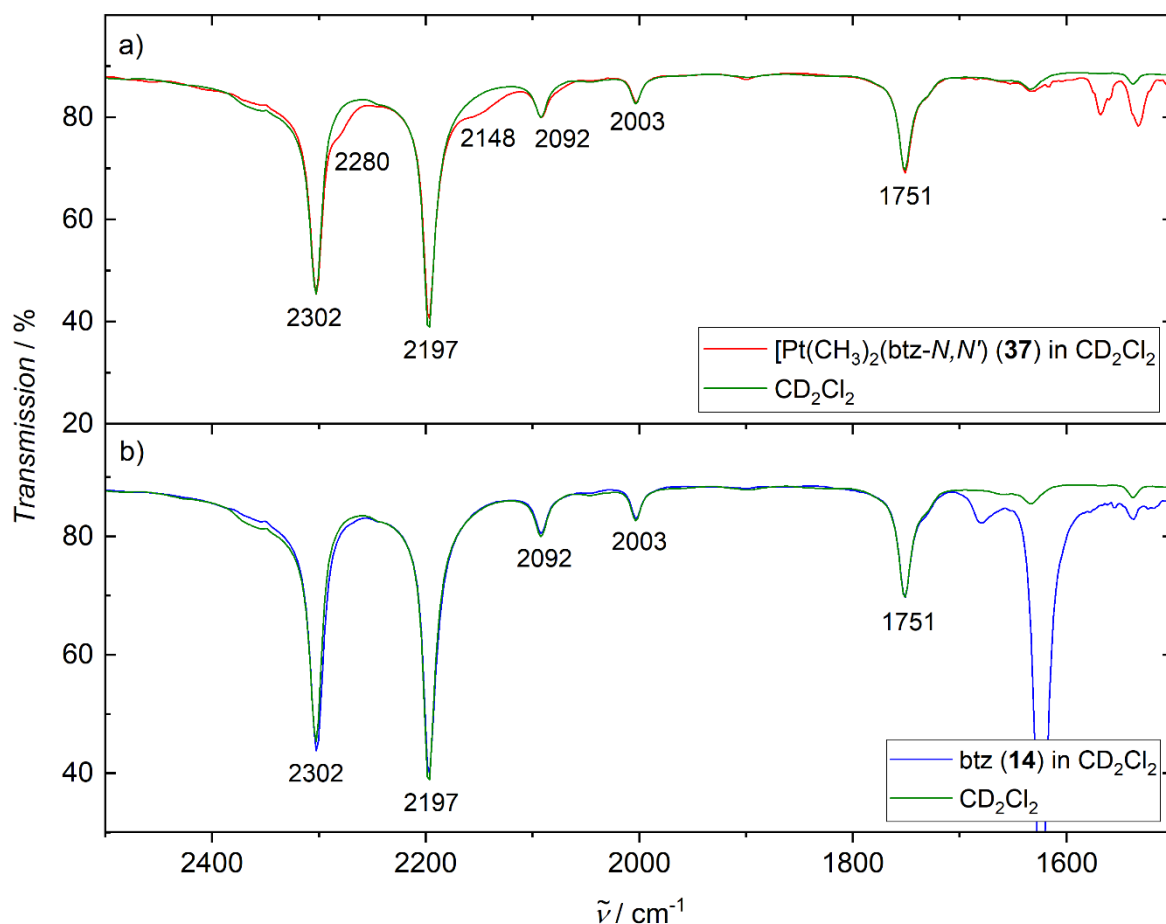


**Abbildung 3.12:** IR-Spektren einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) in Chloroform-*d* (schwarz) und reinem Chloroform-*d* (rot).

Im Gegensatz zu den bisher gezeigten IR-Spektren der Pt(II)-Komplexe in  $\text{CDCl}_3$  ist in Abbildung 3.12 keine  $\tilde{\nu}(\text{C-D}\cdots\text{N})$ -Bande zu identifizieren. Der Grund für diese Beobachtung konnte bisher nicht geklärt werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass durch die starke C-D $\cdots$ Pt-Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$ -Fragmenten die Ausbildung von  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -Brückenbindungen größtenteils unterbunden wird und diese in Lösung nur eine untergeordnete Rolle spielen. Ein weiterer möglicher Erklärungsversuch beinhaltet die Interpretation der schwachen Schulter bei ca.  $2175\text{ cm}^{-1}$  als potentielle  $\tilde{\nu}(\text{C-D}\cdots\text{N})$ -Bande. Allerdings wäre die Rotverschiebung von  $79\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der  $\tilde{\nu}(\text{C-D})$ -Bande von freiem Chloroform um ein Vielfaches größer als im Spektrum der Lösung von btz in  $\text{CDCl}_3$  (Abbildung 3.9 c)), weshalb diese Vermutung als zweifelhaft einzustufen ist. Wahrscheinlicher ist, dass diese Schulter durch die simultane Bildung der *Mono*- und *Bis*-Trichlormethan-Komplexe  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)_2]$  in Lösung analog zu den im Festkörper analysierten Strukturen von **28** und **29** zustande kommt. Aufgrund der Konkurrenz der beiden Chloroformliganden des *Bis*-Trichlormethan-Komplexes um Elektronendichte am Metallzentrum hätte die Ausbildung von C-D $\cdots$ Pt-Wechselwirkungen durch  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-D})$ -Rückdonation eine C-D-Aktivierung geringeren Ausmaßes zur Folge als im Falle des *Mono*-Trichlormethan-Tomplexes. Im IR-Spektrum könnte sich dies durch zwei überlagerte Banden bemerkbar machen, wie sie in Abbildung 3.12 zu sehen sind.

Wie bereits erwähnt, signalisiert die signifikante Rotverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande in  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen von **37** eine relativ starke C-D $\cdots$ Pt-Wechselwirkung zwischen dem Chloroformliganden und dem Metallzentrum. Aus diesem Grund wurde diese Verbindung ausgewählt, um zu überprüfen inwiefern sich C-D $\cdots$ Pt-Wechselwirkungen bei Verringerung der Polarität, bzw. bei Minderung der

$\sigma$ -Akzeptoreigenschaften der C-D-Bindung nachweisen lassen. Daher wurde im nächsten Schritt eine  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **37** und eine Referenzlösung von btz (**14**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  IR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 3.13 dargestellt.



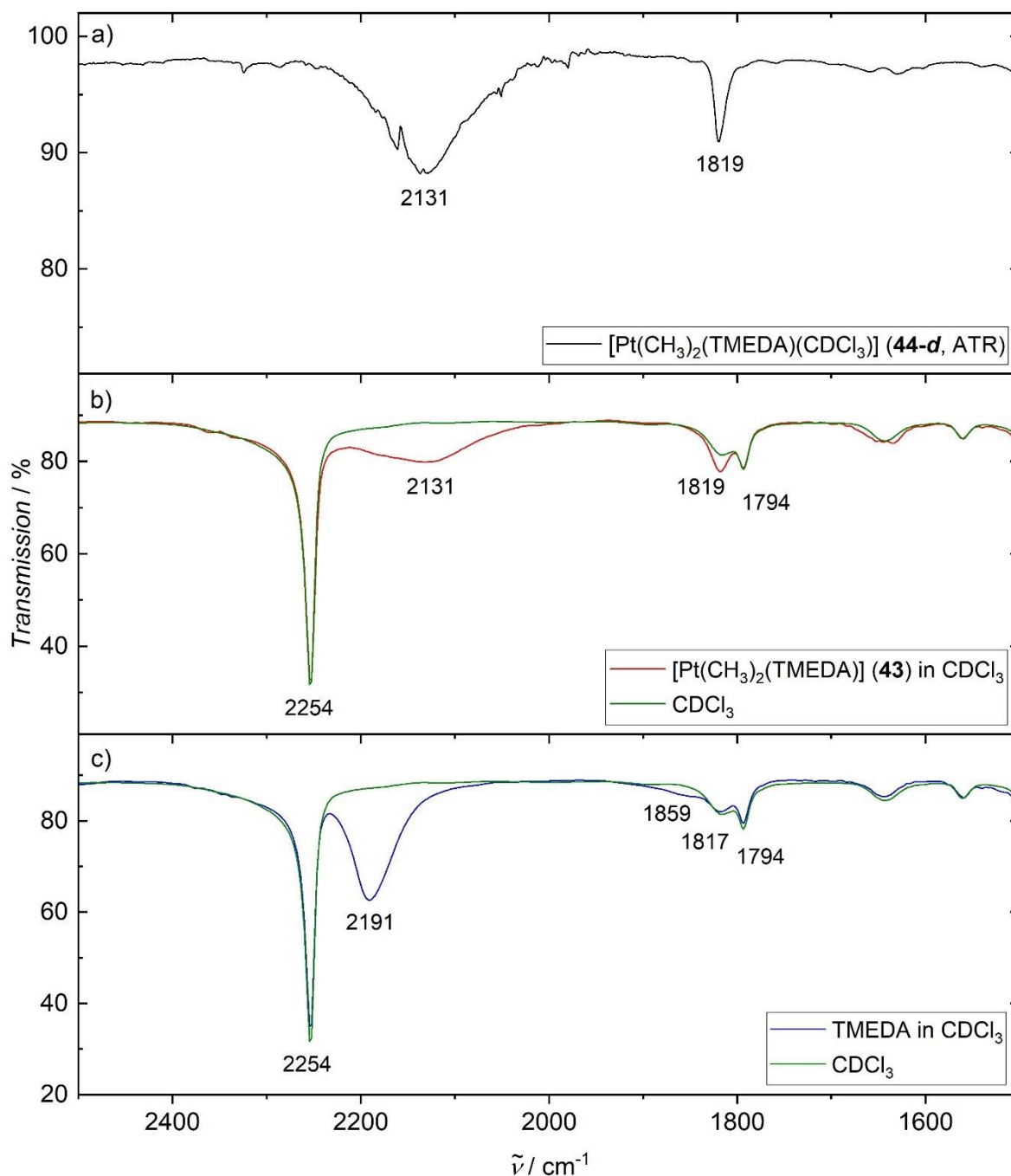
**Abbildung 3.13:** a) Vergleich der IR-Spektren einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (rot) und reinem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (grün). b) Vergleich der IR-Spektren einer Lösung von btz (**14**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (blau) und reinem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (grün).

Das IR-Spektrum von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt die für diese Verbindung typischen Banden bei 2302  $\text{cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{C-D})$ ), 2197  $\text{cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{C-D})$ ), 2092  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_2(\text{C-D})$  der Biegeschwingung  $\delta(\text{C-D}) = 1050 \text{ cm}^{-1}$ ), 2003  $\text{cm}^{-1}$  (Kombinationsbande der Biegeschwingung  $\delta(\text{C-D}) = 1050 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{C-Cl}) = 957 \text{ cm}^{-1}$ ) und 1751  $\text{cm}^{-1}$  (Kombinationsbande der Drehschwingung  $\delta(\text{C-D}) = 826 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{C-Cl}) = 957 \text{ cm}^{-1}$ ), während das Spektrum der btz-Lösung (Abbildung 3.13 b) im Frequenzbereich zwischen 1750-2500  $\text{cm}^{-1}$  keine zusätzlichen Banden aufweist.<sup>[252,253]</sup> Insofern können in der nachfolgenden Diskussion Einflüsse von etwaigen Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit dem (btz- $N,N'$ )-Liganden, wie sie beispielsweise im Falle von Chloroform aufgrund von  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -Brückenbindungen zum Tragen kamen, vernachlässigt werden.

Aufgrund der zusätzlichen Absorptionen der Lösung von **37** im Bereich der symmetrischen und asymmetrischen C-D-Streckschwingungen von reinem Dichlormethan- $d_2$  konnte auch in diesem Fall nachgewiesen werden, dass die Dichlormethanmoleküle trotz verringerter Polarität der C-D-Bindungen verglichen mit  $\text{CDCl}_3$  über kovalente C-D $\cdots$ Pt-Wechselwirkungen mit den  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$ -Fragmenten interagieren. Mittels einer Differenzanalyse der in Abbildung 3.13 a) dargestellten Spektren konnten die beiden Maxima der Absorptionen  $\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 2280 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 2148 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden. Die Rotverschiebungen dieser Banden um  $22 \text{ cm}^{-1}$ , bzw.  $49 \text{ cm}^{-1}$  relativ zu den entsprechenden Absorptionen der freien Lösungsmittelmoleküle fallen verglichen mit dem Spektrum der Probe von **37** in  $\text{CDCl}_3$  zwar erwartungsgemäß geringer aus, jedoch werden hierdurch ebenso signifikante kovalente C-D $\cdots$ Pt-Wechselwirkungen signalisiert. Insofern konnte auch in diesem Fall der entsprechende  $\sigma$ -Komplex  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CD}_2\text{Cl}_2)]$  (**39-d**) in Lösung nachgewiesen werden. Da die C-D-Bindungen von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  im Vergleich zu der von  $\text{CDCl}_3$  aufgrund der geringeren Anzahl von elektronegativen Chlorsubstituenten am Kohlenstoffatom des Dichlormethans schlechtere Elektronenakzeptor- und bessere Elektronendonoreigenschaften aufweisen, ist diese Beobachtung ein weiteres Indiz dafür, dass die C-D-Aktivierung primär von der  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-D})$ -Rückdonation beeinflusst wird.

Die bisher in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen weisen allesamt (btz- $N,N'$ )-Liganden auf. Um die durch den Austausch des Chelatliganden induzierten elektronischen Effekte zu analysieren, wurde deshalb nach einem geeigneten Modellsystem gesucht, welches sich anhand IR-spektroskopischer Methoden untersuchen lässt. Aus Kapitel 3.1 ist bekannt, dass Verbindung **43** bei Rekristallisation in Chloroform den  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplex  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})(\text{CHCl}_3)]$  (**44**) (Abbildung 3.1 f)) bildet. Wie bereits diskutiert wurde, ist die Kristallstruktur dieser Verbindung nicht nur aufgrund der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Koordination interessant, sondern auch hinsichtlich der geringen Abstände zwischen der C-H-Bindung des Chloroforms zu den Methylgruppen des  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$ -Fragments. Falls **44** ein Intermediat einer Spaltungsreaktion der C-H-Bindung des Chloroformliganden darstellen sollte, könnte diese Beobachtung bezüglich des Reaktionsmechanismus als Hinweis für einen konzertierten gegenüber einem mehrstufigen Mechanismus aufgefasst werden. Ein Ziel war daher neben der Untersuchung der Reaktivität von **43** gegenüber Chloroform (siehe Kapitel 4.2) auch der Nachweis des entsprechenden  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexes in  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen.

Die Ergebnisse dieser Studie sind in Abbildung 3.14 zu sehen. Teilabbildung a) zeigt das IR-Spektrum der kristallinen Probe von **44-d**. Die Bande bei  $2131 \text{ cm}^{-1}$  ist erneut der  $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Schwingung des  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -koordinierenden Chloroformliganden zuzuordnen. Die  $\delta_2(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande liegt in diesem Fall bei einer Wellenzahl von  $1819 \text{ cm}^{-1}$ . Erstaunlicherweise sind die entsprechenden Banden im IR-Spektrum der  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von **43** bei exakt derselben Frequenz zu finden. Zudem weisen diese Banden eine ähnliche Linienbreite verglichen mit den Banden des IR(ATR)-Spektrums der kristallinen Probe von **44-d** auf. Diese Beobachtungen deuten auf einen geringeren Einfluss der Dynamik der Flüssigkeit auf das Absorptionsverhalten der  $\tilde{\nu}_{\text{s}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Schwingung hin. In anderen Worten scheint in diesem Fall der Zustand des  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexes ähnlich wie bei  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**38**) eine wesentlich längere Lebensdauer und eine beträchtlich reduzierte Geschwindigkeitskonstante hinsichtlich der Dissoziation des  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexes verglichen mit den Verbindungen  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**28-d**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**31-d**) und  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**36-d**) in Chloroformlösungen aufzuweisen. Der Austausch der Chloroformliganden findet daher gegenüber den vorherigen Beispielen in wesentlich geringerem Maße statt.



**Abbildung 3.14:** a) IR(ATR)-Spektrum einer kristallinen Probe von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})(\text{CDCl}_3)]$  (**44-d**). b) Vergleich der IR-Spektren einer Lösung von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**43**) in Chloroform-*d* (rot) und reinem Chloroform-*d* (grün). c) Vergleich der IR-Spektren einer Lösung von TMEDA in Chloroform-*d* (blau) und reinem Chloroform-*d* (grün).

Des Weiteren wurde untersucht, wie sich die Bildung von  $\text{C}^\delta\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^\delta$ -Brückenbindungen zwischen Chloroform-*d* und dem TMEDA Liganden auf die  $\tilde{\nu}(\text{C-D})$ -Bande des Chloroforms auswirkt. Hierzu wurde eine IR-Messung einer Lösung von freiem TMEDA in  $\text{CDCl}_3$  durchgeführt. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 3.14 c) zu sehen. Die Bildung von  $\text{C}^\delta\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^\delta$ -Brückenbindungen führt zu einer deutlichen Rotverschiebung der  $\tilde{\nu}(\text{C-D}\cdots\text{N})$ -Bande relativ zur  $\tilde{\nu}(\text{C-D})$ -Bande von freiem Chloroform bei 2254 cm<sup>-1</sup> um 63 cm<sup>-1</sup> hin zu 2191 cm<sup>-1</sup>. Der größere Einfluss der  $\text{C}^\delta\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^\delta$ -Brückenbindungen von

TMEDA auf die  $\tilde{\nu}(\text{C-D})$ -Bande von Chloroform verglichen mit btz ist vermutlich auf die negative Partialladung an den Stickstoffatomen des TMEDA-Moleküls zurückzuführen, welche durch den +I-Effekt der Methylgruppen erhöht wird. Zudem wird hierdurch auch die  $\delta_2(\text{C-D})$ -Schwingung beeinflusst. Diese erfährt eine leichte Blauverschiebung und macht sich folglich als breite Bande bei  $1859\text{ cm}^{-1}$  bemerkbar. Die entsprechende Wellenzahl ließ sich problemlos mittels einer Differenzanalyse der Spektren aus Abbildung 3.14 c) ermitteln. Trotz des ausgeprägten Einflusses der Bildung von  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -Brückenbindungen in Lösung des freien Liganden in  $\text{CDCl}_3$  auf die  $\tilde{\nu}(\text{C-D})$ -Bande, ist im Fall des Spektrums von **43** in  $\text{CDCl}_3$  keine entsprechende Absorption zu finden. Möglicherweise führt die Verringerung der negativen Partialladung der Stickstoffatome durch die Chelatisierung, bzw. die Einschränkung der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch den sterischen Anspruch des  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2]$ -Fragments und der Konkurrenzsituation zur  $\eta^1(\text{C-D})\text{Pt}$ -Koordination zur Unterbindung von  $\text{C}^{\delta-}\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{N}^{\delta-}$ -Wechselwirkungen zwischen dem Chelatliganden und den Lösungsmittelmolekülen in der untersuchten Probe.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel anhand IR-spektroskopischer Studien von **25** in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CDCl}_3$ , bzw. **27**, **35**, **37** und **43** in  $\text{CDCl}_3$  die Bildung der entsprechenden  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexe **28**, **28-d**, **36-d**, **38-d** und **44-d** in Lösung nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit den IR(ATR)-Spektren im Festkörper belegt zwar, dass in Lösung komplexe Gleichgewichte zwischen den *Mono*- und *Bis*-Chloroformaddukten und den adduktfreien  $\text{Pt(II)}$ -Spezies vorliegen und möglicherweise eine große dynamische Bandbreite verschiedener Koordinationsisomere vorliegt, welche sich in der großen Linienbreite der entsprechenden  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Banden niederschlägt. Jedoch konnte auch gezeigt werden, dass  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -, bzw.  $\eta^1(\text{C-D})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen verglichen mit den kristallinen Proben eine ähnlich stark ausgeprägte Aktivierung hervorrufen können. Gegenüber dem Spektrum von **44-d** weist die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Bande des  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -koordinierenden Chloroforms im Spektrum von **43** in  $\text{CDCl}_3$  keine Verschiebung auf, was darauf schließen lässt, dass der  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplex **44-d** in Lösung einen vergleichsweise stabilen Zustand darstellt und die Dynamik, bzw. der Austausch der Chloroformliganden eine verhältnismäßig kleine Rolle spielen. Ähnliches gilt für den Komplex **38-d**, welcher von den untersuchten Verbindungen die stärkste  $\text{C-D}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkung aufweist. Mittels gezielter Manipulation der Elektronendichte des Metallzentrums dieser Verbindungen durch systematische Substitution der Liganden konnte außerdem bestätigt werden, dass die  $\text{C-D}$ -Aktivierung aufgrund der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -, bzw.  $\eta^1(\text{C-D})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen in Lösung primär von der  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-D})$ -Rückdonation dominiert wird. Diese Schlussfolgerung konnte durch die Analyse der IR-Spektren des  $\sigma$ -Dichlormethan- $d_2$ -Komplexes **39-d** untermauert werden. Aufgrund der verringerten Lewis-aziden Charakters der  $\text{C-D}$ -Bindung des Dichlormethans fällt die  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-D})$ -Rückdonation schwächer aus als im Chloroformderivat **38-d**. Insofern beinhaltet dieses Kapitel nicht nur die ergänzenden Studien bezüglich der Festkörperverbindungen aus Kapitel 3.1. Die dargelegten Ergebnisse zeigen außerdem, dass die IR-spektroskopische Untersuchung dieser Verbindungen in den entsprechenden Lösungen eine überaus nützliche Methode zur Analyse kovalenter  $\text{C-H}\cdots\text{M}$ - und  $\text{C-D}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkungen darstellt, selbst wenn Kristallpackungseffekte die Isolation der entsprechenden  $\sigma$ -Komplexe verhindern. In Bezug auf zukünftige Messungen, könnten die in diesem Zusammenhang diskutierten Systeme vielversprechende Möglichkeiten bieten, um beispielsweise durch konzentrations- und temperaturabhängige Messungen Aussagen über kinetische Größen, wie der Gleichgewichtskonstante oder der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung und Zersetzung der  $\sigma$ -Komplexe durch Assoziation und Dissoziation der chlorierten Methanderivate zu ermöglichen. Des Weiteren könnte mittels 2D-IR-Spektroskopie beispielsweise die Potentialhyperfläche der  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexe in Bezug auf die Koordination des Chlorformmoleküls und das Schwingungspotential der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Einheit

### 3.2 IR-Spektroskopiestudien zur Untersuchung von $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexen in Chloroformlösungen

---

untersucht werden. In Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr Thomas Elsässer und Herrn Dr. Christoph Hauf wird gegenwärtig die Realisierbarkeit dieser Experimente am Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie in Berlin überprüft.

---

## 4 Reaktionen ausgewählter Pt(II)-Komplexe mit Halogenalkanen

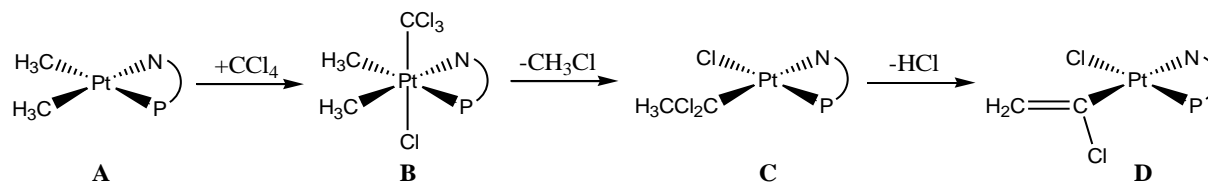
---

Im vorangegangenen Kapitel konnte nachgewiesen werden, dass sich in Lösungen Gleichgewichte zwischen verschiedenen Chloroform-, bzw. Dichlormethanaddukten und den jeweils nichtkoordinierten, freien Komplexen einstellen. Die  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen bewirkt hierbei eine Aktivierung der koordinierenden C-H-Bindung. Im nächsten Schritt wurde deshalb überprüft, ob diese  $\sigma$ -Komplexbildung in Lösung bei erhöhten Temperaturen mit einer Spaltung der jeweiligen aktivierten C-H-Bindung einhergeht. Näher untersucht wurden hierbei die Reaktionen der Komplexe  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**43**),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMEDA})]$  (**45**) und  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{EDA})]$  (**47**) mit halogenierten Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel und Reaktand. Des Weiteren wurde auch die Reaktivität von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DMSO})_2]$  (**23**) und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2]$  (**24**) gegenüber Halogenalkanen analysiert. Aufgrund der relativ schwachen Koordination der DMSO-Liganden bieten diese Systeme die Möglichkeit Reaktionspfade über dissoziative Mechanismen zu eröffnen (siehe Kapitel 4.3). Die Reaktivität all dieser Verbindungen gegenüber Halogenkohlenwasserstoffen wurde hauptsächlich mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die entsprechenden Ergebnisse dieser Experimente werden im Folgenden diskutiert. Ergänzend wurden die Proben auch mittels  $^2\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie analysiert. Hierzu wurden Proben mit einer Konzentration des entsprechenden Pt(II)-Komplexes von ca. 0,1 mol/l in den jeweiligen halogenierten Kohlenwasserstoff untersucht. Zu Beginn wurden die Proben NMR-spektroskopisch charakterisiert. Bei einigen Lösungen war schon bei Raumtemperatur eine hinreichende Reaktivität zu beobachten. Falls dies nicht der Fall war, wurde die Probentemperatur anschließend auf 50-70 °C erhöht und in regelmäßigen Abständen  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen durchgeführt.

### 4.1 Reaktion von $[\text{Pt}(R)_2(\text{btz-}N,N')]$ ( $R = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$ ) mit Halogenalkanen

Die Chemie metallorganischer Pt(II)-Komplexe steht aufgrund der Relevanz bezüglich katalytischer Prozesse, wie zum Beispiel dem Shilov-Zyklus, seit Jahrzehnten im Fokus der Forschung.<sup>[32–34,40,254,76]</sup> Im Rahmen dessen wurden auch Reaktion zwischen Pt(II)-Komplexen und Alkylhalogeniden eingehend untersucht.<sup>[76–98]</sup> All diesen Reaktionen ist im ersten Schritt die Insertion des Pt(II)-Komplexes in die Halogen-Kohlenstoff-Bindung über einen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus unter Bildung eines oktaedrisch koordinierten Pt(IV)-Komplexes gemein. Oftmals bilden diese Verbindungen die thermodynamisch stabilen Produkte dieser oxidativen Addition.<sup>[76–78,80,82–88,92–97]</sup> Alkylbromide und -iodide gehen aufgrund der geringeren C-X-Bindungsdissoziationsenthalpie (beispielsweise für  $\text{CH}_3\text{-X}$ :  $X = \text{Br}$ ,  $\Delta H_{298\text{K}}(\text{CH}_3\text{-Br}) = 302(2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $X = \text{I}$ ,  $\Delta H_{298\text{K}}(\text{CH}_3\text{-I}) = 250(2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) verglichen mit den entsprechenden Chloralkanen ( $X = \text{Cl}$ ,  $\Delta H_{298\text{K}}(\text{CH}_3\text{-Cl}) = 350(1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) relativ bereitwillig oxidative Additionsreaktionen mit Pt(II)-Komplexen ein.<sup>[11,82,88,89]</sup> Aus diesem Grund stand zunächst die Insertion von Pt(II)-Komplexen in Alkylbromid- und -iodid-Bindungen im Fokus der Forschung.<sup>[76–78,82,84–86,92]</sup> Nichtsdestotrotz konnten auch Additionsreaktionen zwischen Chloralkanen und Pt(II)-Komplexen beobachtet werden.<sup>[80–83,89,93–95,97,98]</sup> Im Gegensatz zu den Brom- und Iodalkanen liefern einige dieser Reaktion nach initialer oxidativer Addition über den Mechanismus einer reduktiven Eliminierung, bzw. einer Carbeninsertion in eine Pt(II)-Alkyl-Bindung Platinchlorido-Komplexe als Hauptprodukte.<sup>[79,81,89,90,98]</sup> Das Schema einer solchen Reaktion ist in Abbildung 4.1 beispielhaft für die

von Stöhr *et al.* untersuchten Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(P-N)]$  ( $P-N = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) mit Tetrachlormethan gezeigt.<sup>[89]</sup> Eine direkte Spaltung einer C-H-Bindung der Halogenalkane wurde bisher nicht beobachtet.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(P-N)]$  ( $P-N = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) mit Tetrachlormethan. Im erstem Schritt dieser Reaktion findet eine oxidative Addition einer C-Cl-Bindung des Tetrachlormethans an das Pt(II)-Zentrum des Edukts **A** statt. Das oxidative Additionsprodukt **B** reagiert anschließend durch die reduktive Eliminierung von Chlormethan und Insertion von Dichlorcarben in die Pt(II)-Methylbindung zum 1,1'-Dichlorethyl-Pt(II)-Komplex **C**. Durch Abspaltung von HCl bildet sich im letzten Schritt der Chlorvinyl-Pt(II)-Komplex **D**.

Zur Untersuchung der Reaktion zwischen  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz}-N,N')]$  (**25**) wurde eine Lösung dieses Komplexes in einem Hochdruck-NMR-Röhrchen auf  $T = 70^\circ\text{C}$  erhitzt.  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz}-N,N')]$  (**25**) reagiert mit Chloroform-*d*, den literaturbekannten Reaktionen entsprechend, primär unter oxidativer Addition einer C-Cl-Bindung des Chloroformmoleküls zur Pt(IV)-Spezies *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CDCl}_2)\text{Cl}(\text{btz}-N,N')]$  (**32-d**) (Abbildung 4.2). Das Spektrum des Edukts (Abbildung 4.3 a)) weist Signale bei  $\delta = 7,37$  (d,  $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 72$  Hz,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8$  Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *ortho*), 6,91 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8$  Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *meta*), 6,77 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 2 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *para*), 3,74 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,03 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ) und 1,92 ppm (p,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) auf. Ein Vergleich mit dem  $^1\text{H}$ -Spektrum der Chloroformlösung von **25** nach 72 Stunden bei  $70^\circ\text{C}$  (Abbildung 4.3 b)) signalisiert eine nahezu vollständige Umsetzung. Nach dieser Reaktionszeit ist die Eduktspezies nur noch anhand von (btz-*N,N'*)-Signalen sehr geringer Intensität nachzuweisen. Stattdessen können die Signale bei  $\delta = 7,21$  (d,  $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 42$  Hz,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8$  Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *ortho*), 7,03 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8$  Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *meta*), 6,96 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8$  Hz, 2 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *para*), 4,10 -3,80 (m, 4 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,24 (m, 4 H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ) und 2,07 ppm (p,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) dem Produkt der oxidativen Addition *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CDCl}_2)\text{Cl}(\text{btz}-N,N')]$  zugeordnet werden. Durch die Insertion von **25** in die C-Cl-Bindung von Chloroform-*d* kommt es zu einer Tieffeldverschiebung der (btz-*N,N'*)-Signale und zu einer Aufspaltung aufgrund der Aufhebung der chemischen Äquivalenz der (btz-*N,N'*)-Protonen durch die Liganden von **32-d** in axialer Position. Ergänzend wurde auch *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CHCl}_2)\text{Cl}(\text{btz}-N,N')]$  (**32**) durch die Reaktion von **25** mit  $\text{CHCl}_3$  synthetisiert (siehe Kapitel 6.1.3.1). In diesem Fall ist im entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein zusätzliches Singulett ( $\delta = 6,16$  ppm) zu beobachten, welches dem Proton des Dichlormethyligen in axialer Position zugeordnet werden kann. Die Kristallisation von **32** ermöglichte eine detaillierte Charakterisierung des Hauptprodukts dieser Reaktion inklusive der Generierung eines Strukturmodells basierend auf Daten eines Röntgendiffraktionsexperiments an Einkristallen (siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.28, Tabellen 6.27, 6.43, 6.44).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 4.3 b) weist jedoch noch weitere Signale bei  $\delta = 4,27$  und 3,92 ppm auf. Während Letztes bisher noch keiner Verbindung zugeordnet werden konnte, weist das Signal



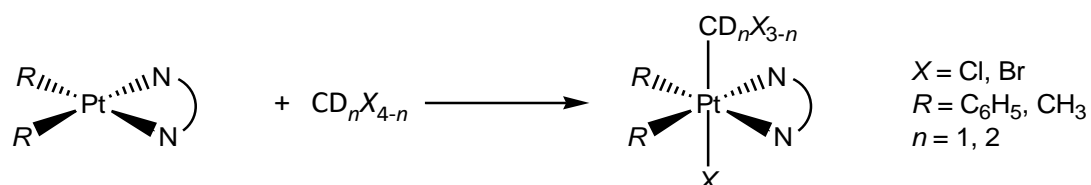


Abbildung 4.2: Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{R})_2(\text{btz-}N,N')]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  (**25**),  $\text{CH}_3$  (**37**)) mit Halogenalkanen.

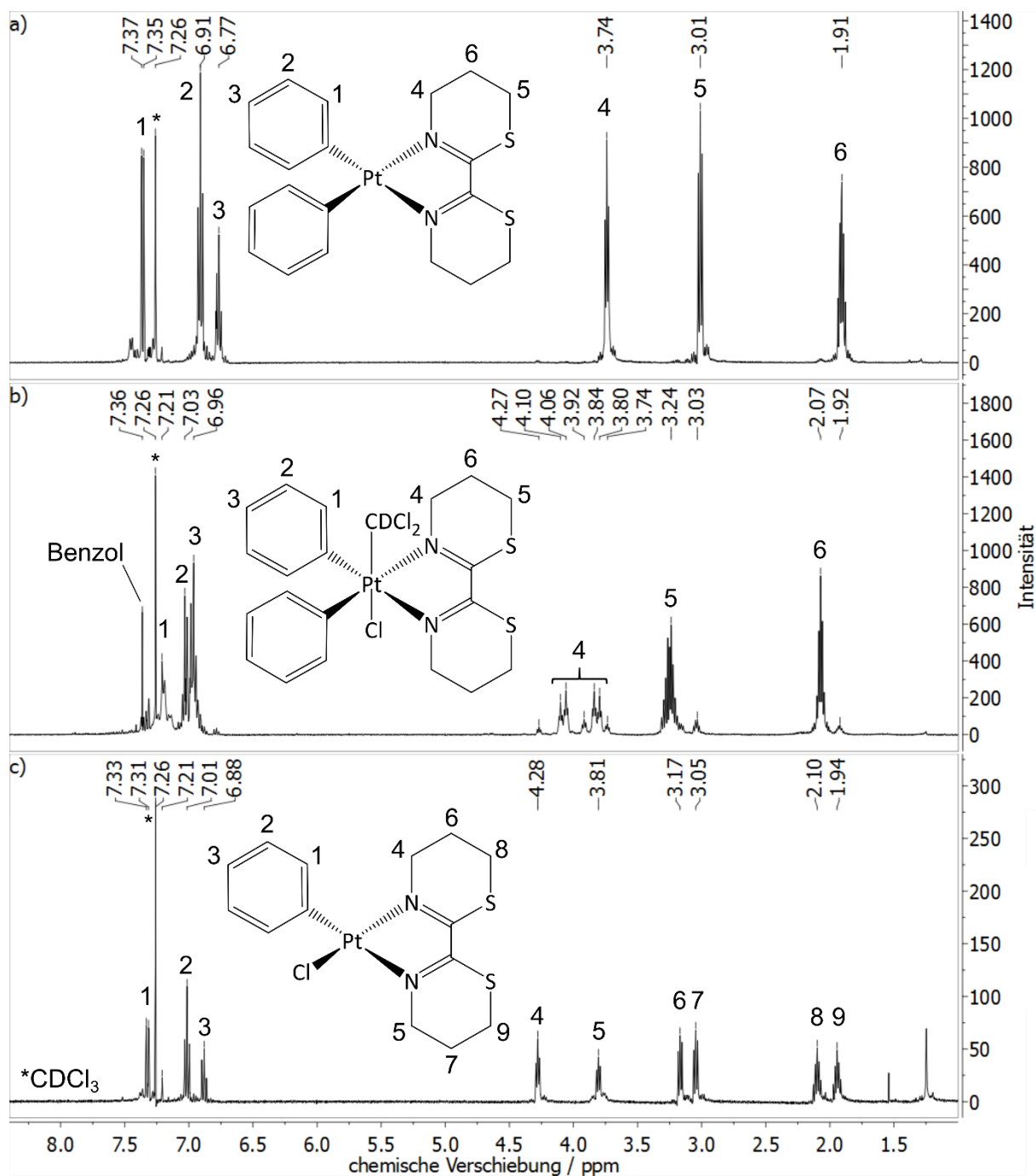
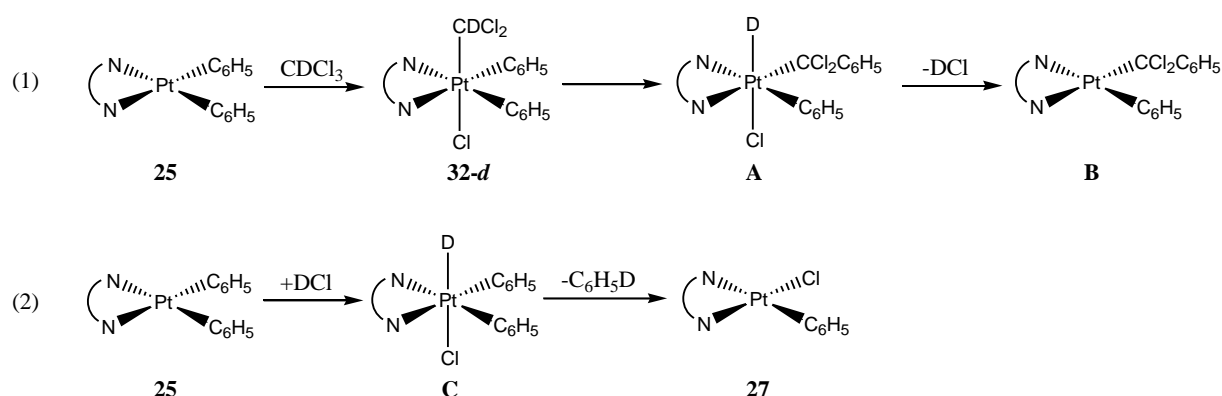


Abbildung 4.3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von a)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**) in  $\text{CDCl}_3$ , b)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**) in  $\text{CDCl}_3$  nach 72 Stunden bei  $70^\circ\text{C}$  und c)  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**27**) in  $\text{CDCl}_3$ .

bei  $\delta = 4,27$  ppm auf eine Umsetzung von **25** mit Chloroform zu  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**27**) hin. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von **27** ist in Abbildung 4.3 c) dargestellt. Ein Vergleich zeigt, dass im Spektrum, welches in Abbildung 4.3 b) gezeigt ist, alle weiteren (btz- $N,N'$ )-Signale von **27** durch die  $^1\text{H}$ -Signale von **25** und **32-d** überlagert werden. Die Entstehung von **27** durch Reaktion von **25** mit Chloroform ist vor allem unter Einbezug der Freisetzung von Benzol ( $\delta = 7,36$  ppm) interessant. Die Ergebnisse mehrerer Arbeitsgruppen belegen, dass bei Reaktionen verwandter Pt(II)-Komplexe mit Halogenalkanen nach der initialen oxidativen Addition der C-Cl-Bindung eine Carbeninsertion in eine Pt-Alkyl-, bzw. Pt-Aryl-Bindung mit anschließender Freisetzung von HCl stattfinden kann.<sup>[79,89,90,98,255]</sup> Abbildung 4.4 zeigt diesen Mechanismus bezogen auf die Reaktion von **25** mit  $\text{CDCl}_3$ .



**Abbildung 4.4:** Mechanismus für die Reaktion von **25** mit  $\text{CDCl}_3$  unter Berücksichtigung einer möglichen Carbeninsertion.

Diesem Mechanismus entsprechend bildet möglicherweise das oxidative Additionsprodukt **32-d**, welches laut den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren das Hauptprodukt der Reaktion von **25** mit  $\text{CDCl}_3$  darstellt, durch die Insertion des Dichlorcarbens in eine Pt-C(Phenyl)-Bindung das Intermediat **A**. Durch die Nomenklatur mit Großbuchstaben soll im Folgenden verdeutlicht werden, dass es sich hierbei um hypothetische Verbindungen handelt, welche bisher nicht nachgewiesen wurden. Die Platinhydridspezies bildet anschließend durch reduktive Eliminierung von  $\text{DCl}$  das Produkt **B**. Im zweiten Schritt dieser Reaktion entsteht durch die Protolyse des Edukts mit  $\text{DCl}$  die Pt(IV)-Hydridspezies **C**, welche wiederum durch reduktive Eliminierung von Benzol- $d$  das Nebenprodukt **27** bildet. Diese Reaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit durch die Protolyse von **25** mit  $\text{HCl}$  und dem anschließenden Nachweis von **27** belegt (siehe Kapitel 6.1.3.1).

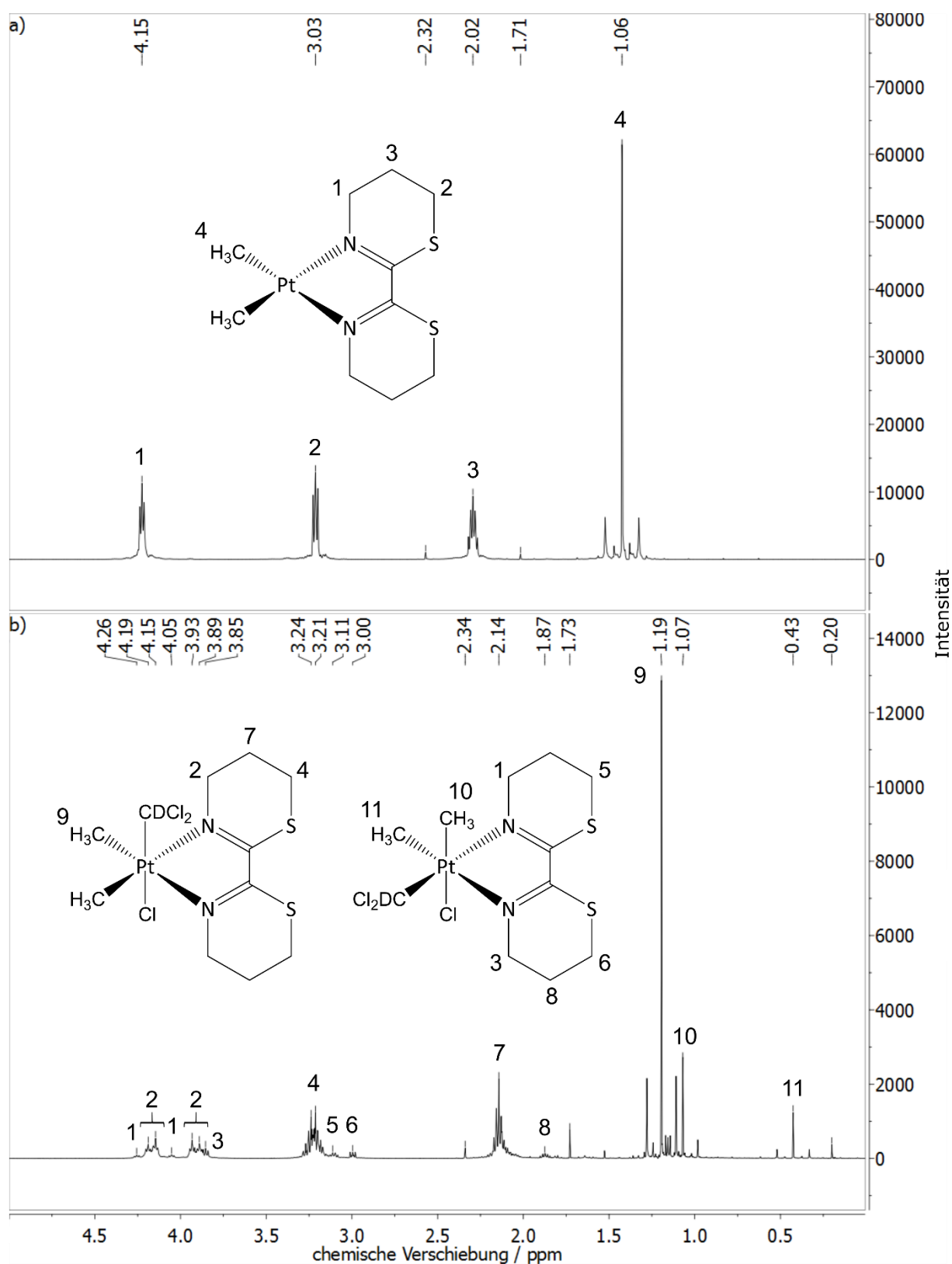
Dieser Mechanismus ist konform mit den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktion von **25** mit  $\text{CDCl}_3$ , insbesondere der Bildung von **27** unter Freisetzung von Benzol, jedoch fehlt der Nachweis der Komplexe **A**, **B** und **C**. Allerdings ist es aufgrund der geringen Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und des geringen Stoffmengenanteils von **25**, welcher zu **27** reagiert, wenig verwunderlich, dass keine Platinhydridspezies mittels  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte, da die Langlebigkeit aufgrund der erheblichen Labilität, welche diese Verbindungen üblicherweise aufweisen, deutlich eingeschränkt ist.<sup>[256–259]</sup> Daher ist unter Annahme des in Abbildung 4.4 gezeigten Mechanismus eine äußerst geringe Konzentration der Platinhydride zu erwarten, die unter Umständen nicht ausreicht, um diese Verbindungen anhand NMR-spektroskopischer Methoden zu detektieren. Das Nebenprodukt **B** sollte jedoch im äquimolaren

Verhältnis zu **27** und Benzol auftreten und konnte dennoch nicht nachgewiesen werden. Eventuell ist dieser Verbindung das Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 3,92$  ppm zuzuschreiben, welches bisher nicht zugeordnet werden konnte.

Neben der oxidativen Addition der C-Cl-Bindung von Chloroform-*d* über einen  $S_N2$ -Mechanismus, welche zur Bildung des Hauptprodukts **32-d** führt, sollte für den vorliegenden Fall der Entstehung von **27** unter Freisetzung von Benzol auch die Möglichkeit einer C-D-Spaltungsreaktion über einen zweistufigen oder konzertierten Mechanismus nicht vollständig ausgeschlossen werden.<sup>[256–264]</sup> Der  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplex  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**28**), welcher bereits mittels IR-Spektroskopie in  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen von **25** nachgewiesen wurde, könnte im Vorfeld der Bindungsspaltungsreaktion als Intermediat auftreten. Aufgrund des fehlenden Nachweises von Nebenprodukten dieser Reaktion wäre es allerdings äußerst spekulativ dahingehende Vermutungen anzustellen.

Abschließend ist anzumerken, dass der Mechanismus der Reaktion von **25** mit  $\text{CDCl}_3$ , welcher zur Bildung der Nebenprodukte **27** und Benzol führt nicht vollständig geklärt werden konnte. Die Reaktionsmechanismen in Abbildung 4.4 sind mit den Ergebnissen der NMR-spektroskopischen Untersuchung dieser Reaktion konform, jedoch konnte aufgrund des fehlenden Nachweises verschiedener Reaktionsprodukte keiner der diskutierten Mechanismen vollständig bestätigt werden. Mangels weiterer Daten wäre es jedoch äußerst spekulativ diesbezüglich Vermutungen anzustellen, weshalb die Umsetzung von **25** mit Chloroform zu **27** und Benzol im Rahmen dieser Arbeit nicht näher diskutiert wird.

Im vorangegangenen Kapitel wurden bereits Chloroformlösungen von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) IR-spektroskopisch analysiert. Die Ergebnisse der entsprechenden Messungen zeigten, dass dieser Komplex von den untersuchten Verbindungen die stärkste kovalente C-D...Pt-Wechselwirkung mit den  $\text{CDCl}_3$ -Molekülen des Lösungsmittels ausbildet. Im nächsten Schritt wurde daher die Reaktion von **37** mit  $\text{CDCl}_3$  untersucht. Die Reaktion des verwandten Komplexes  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{bt-}N,N')]$  ( $\text{bt-}N,N' = 2,2'$ -Bithiazoline) mit Dichlormethan wurde bereits von Rotondo *et al.* beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{bt-}N,N')]$  mit Dichlormethan innerhalb von vier Tagen bei Raumtemperatur das oxidative Additionsprodukt *trans*- $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}(\text{bt-}N,N')]$  bildet. Neben diesem Hauptprodukt wurde anhand der  $\text{CH}_3$ -Signale des  $^1\text{H}$ -Spektrums auch das entsprechende *cis*-Isomer im Reaktionsgemisch nachgewiesen.<sup>[265]</sup> Die  $^1\text{H}$ -Spektren in Abbildung 4.5 belegen, dass es sich mit der Reaktion von **37** und Chloroform ähnlich verhält. Abbildung 4.5 a) zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Edukts:  $\delta = 4,15$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 5$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ),  $3,03$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ) und  $2,02$  ppm (p,  $^3J(\text{H,H}) = 6$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $1,07$  (s,  $^2J(\text{Pt,H}) = 87$  Hz, 4 H;  $\text{PtCH}_3$ ). Bereits nach 20 Stunden bei  $T = 70$  °C wurde dieses komplett umgesetzt (Abbildung 4.5 b)). Aufgrund der Analogie zum Spektrum aus Abbildung 4.3 und den Literaturdaten, kann darauf geschlossen werden, dass **37** ähnlich wie **25** in die C-Cl-Bindung von  $\text{CDCl}_3$  insertiert wird.<sup>[265]</sup> Neben den Signalen des Hauptprodukt *trans*- $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CDCl}_2)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**40-d**) bei  $\delta = 4,19$ - $3,89$  (m, 4 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ),  $3,23$  (m, 4 H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ),  $2,14$  (p,  $^3J(\text{H,H}) = 6$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $1,19$  (s,  $^2J(\text{Pt,H}) = 68$  Hz, 6H;  $\text{CH}_3$ ), ist mittels der  $\text{CH}_3$ -Signale bei  $\delta = 1,07$  (s,  $^2J(\text{Pt,H}) = 69,7$  Hz, 3H;  $\text{CH}_3$  in *trans*-Position zum (btz-*N,N'*)-Liganden) und  $0,43$  (s,  $^2J(\text{Pt,H}) = 76$  Hz, 3H;  $\text{CH}_3$  in *trans*-Position zum Chloridoliganden) auch das *cis*-Isomer im Reaktionsgemisch nachweisbar. Anhand der Intensitäten der  $\text{CH}_3$ -Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums in Abbildung 4.5 b) konnte ein Verhältnis von  $c(\text{trans-40-d}) : c(\text{cis-40-d}) \approx 5 : 1$  ermittelt werden. Dem (btz-*N,N'*)-Liganden des *cis*-Isomers sind auch die Signale bei  $\delta = 4,26$ ,  $4,05$ ,  $3,85$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ),  $3,11$ ,  $3,00$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ) und  $1,87$  (p,  $^3J(\text{H,H}) = 6$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ) zuzuordnen. Die Signale bei  $\delta = 3,24$  ppm und  $1,73$  ppm sind bereits im Spektrum des Edukts zu sehen und sind auf geringfügige Verunreinigungen



**Abbildung 4.5:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von a)  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) in  $\text{CDCl}_3$  und b)  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) in  $\text{CDCl}_3$  nach 20 Stunden bei  $70^\circ\text{C}$ .

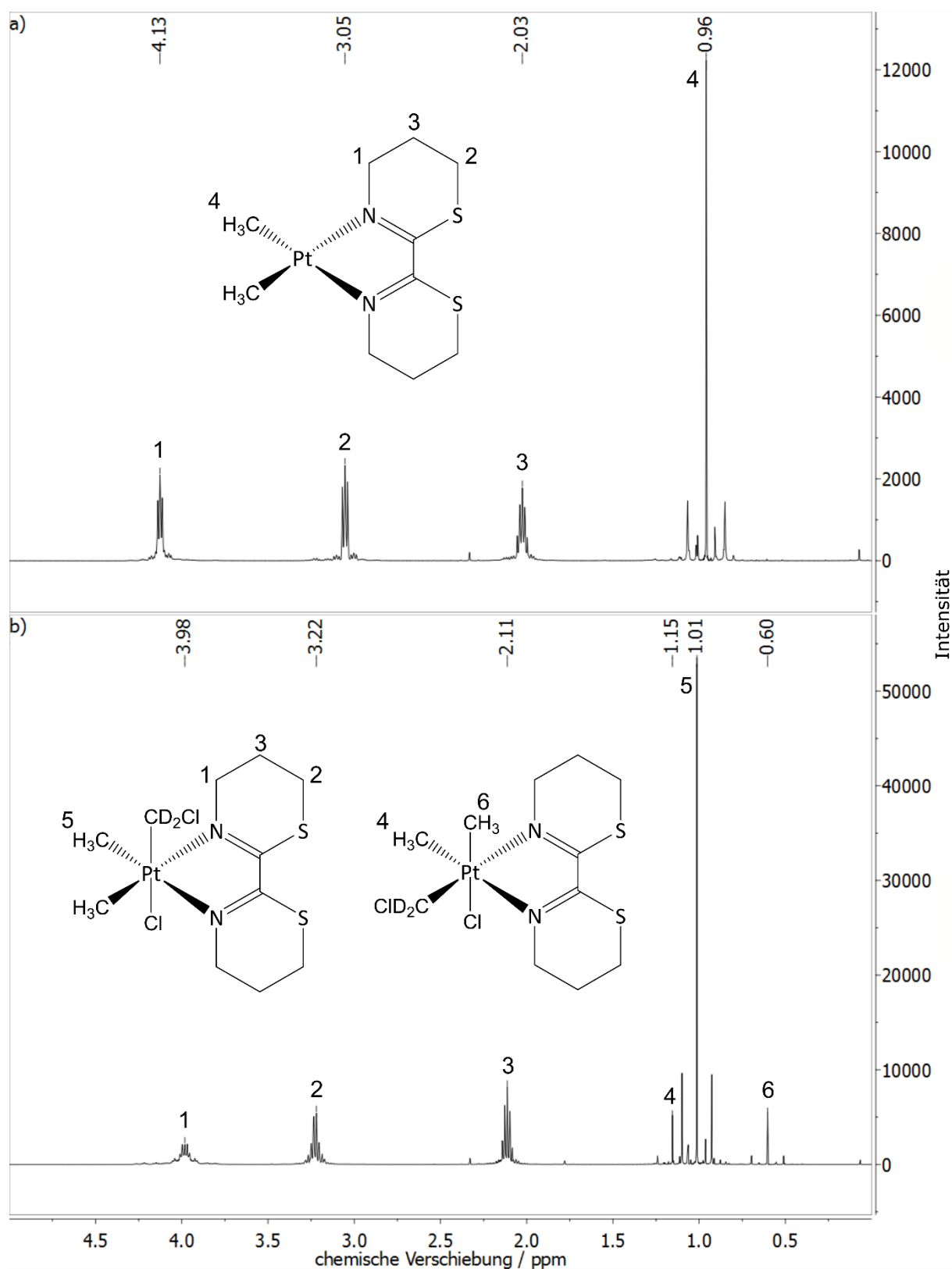
zurückzuführen, welche jedoch nicht identifiziert werden konnten. Vermutlich entstanden diese bereits bei der Synthese des Edukts und konnten durch die Aufreinigung mittels Kristallisation nicht vollständig eliminiert werden. Daher weisen alle Proben in diesem Teilkapitel, welche zur Untersuchung der Reaktionen zwischen **37** und Halogenalkanen analysiert wurde, diese Verunreinigung auf. Jedoch sind diese offensichtlich nicht an der Reaktion beteiligt, weshalb die entsprechenden Signale im Nachfolgenden keine weitere Erwähnung finden.

Entsprechend den Ergebnissen der literaturbekannten mechanistischen Studien, welche einen  $S_N2$ -Mechanismus für die oxidative Addition von C-Cl Bindungen von Halogenalkanen postulieren, ist die Umsetzung von **37** mit Chloroform verglichen mit **25** um einen Faktor drei schneller abgeschlossen, da das Metallzentrum von **37** aufgrund des +I-Effekts der Methylgruppen das bessere Nukleophil darstellt.<sup>[84–86,92]</sup>

Darüber hinaus wurde auch die Reaktion von **37** mit  $CD_2Cl_2$  untersucht. Übereinstimmend mit den vorherigen Ergebnissen weisen auch die  $^1H$ -Spektren in Abbildung 4.6 auf eine oxidative Addition der C-Cl-Bindung des Lösungsmittels nach dem in Abbildung 4.2 dargestellten Reaktionsmechanismus hin. Die Signale des Edukts  $\delta = 4,13$  (t,  $^3J(H,H) = 5$  Hz, 4 H;  $CH_2N$ ), 3,05 (t,  $^3J(H,H) = 6$  Hz, 4 H;  $CH_2S$ ), 2,03 ppm (p,  $^3J(H,H) = 6$  Hz, 4 H;  $CH_2CH_2CH_2$ ) und 0,96 (s,  $^2J(Pt,H) = 86$  Hz, 4 H;  $PtCH_3$ ) (Abbildung 4.6 a)) sind bereits nach 24 Stunden bei Raumtemperatur verschwunden. In Abbildung 4.6 b) ist das Spektrum des oxidativen Additionsprodukts *trans*-[Pt( $CH_3$ )<sub>2</sub>( $CD_2Cl$ )Cl(btz-*N,N'*)] (**41-d**) zu sehen. Neben den Signalen des Hauptprodukts bei  $\delta = 3,98$  (m, 4 H;  $CH_2N$ ), 3,22 (m, 4 H;  $CH_2S$ ), 2,11 (p,  $^3J(H,H) = 6$  Hz, 4 H;  $CH_2CH_2CH_2$ ) und 1,01 (s,  $^2J(Pt,H) = 69$  Hz, 6H;  $CH_3$ ) deuten die Pt- $CH_3$ -Signale bei  $\delta = 1,15$  (s,  $^2J(Pt,H) = 69,2$  Hz, 3H;  $CH_3$  in *trans*-Position zum (btz-*N,N'*)-Liganden) und 0,60 (s,  $^2J(Pt,H) = 74$  Hz, 3H;  $CH_3$  in *trans*-Position zum Chloridoliganden) darauf hin, dass auch in diesem Fall das *cis*-Isomer in niedriger Konzentration im Reaktionsgemisch vorliegt. Das Verhältnis von *c(trans-41-d)* : *c(cis-41-d)* beträgt ca 7 : 2.

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels des Reaktionsgemischs bildeten sich Kristalle von *trans*-[Pt( $CH_3$ )<sub>2</sub>( $CD_2Cl$ )Cl(btz-*N,N'*)] (**41-d**). Mittels Einkristallröntgendiffraktion konnte somit ein Strukturmodell dieser Verbindung erstellt werden, welches die vorherige Interpretation der  $^1H$ -NMR-Spektren bestätigt. Dieses Strukturmodell ist unter Kapitel 6.2.3 zu finden (Abbildung 6.32, Tabellen 6.29, 6.52, 6.53).

Im Gegensatz zu Chloroform findet die Reaktion von Dichlormethan mit **37** bereits bei Raumtemperatur statt. Weshalb die C-Cl-Bindung von Dichlormethan derart bereitwillig die oxidative Addition eingeht, ist weder durch den Bezug zu den Bindungsdissoziationsenthalpien ( $\Delta H_{298K}(CHCl_2-Cl) = 331$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_{298K}(CH_2Cl-Cl) = 346$  kJ mol<sup>-1</sup>), noch durch die Betrachtung der Einflussfaktoren des  $S_N2$ -Mechanismus klar ersichtlich.<sup>[266]</sup> Kuyper *et al.* beobachteten im Falle des verwandten Komplexes [Pt( $CH_3$ )<sub>2</sub>(bipy)] (bipy = Bipyridin) allerdings eine ähnliches Verhalten bezüglich der oxidativen Addition der C-Cl-Bindung von Chloralkanen.<sup>[80]</sup> Möglicherweise tritt die Bildung der entsprechenden  $\sigma$ -Trichlormethan- und  $\sigma$ -Dichlormethan-Komplexe, deren Existenz im vorangegangenen Kapitel belegt werden konnte, kompetitiv auf und unterbindet teilweise die oxidative Addition. Dementsprechend könnte aufgrund der schwächeren C-D...Pt-Wechselwirkung von **37** mit Dichlormethan verglichen mit Chloroform die C-Cl-Bindungsspaltung von Dichlormethan bevorzugt werden.



**Abbildung 4.6:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von a)  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und b)  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  nach 24 Stunden bei Raumtemperatur.

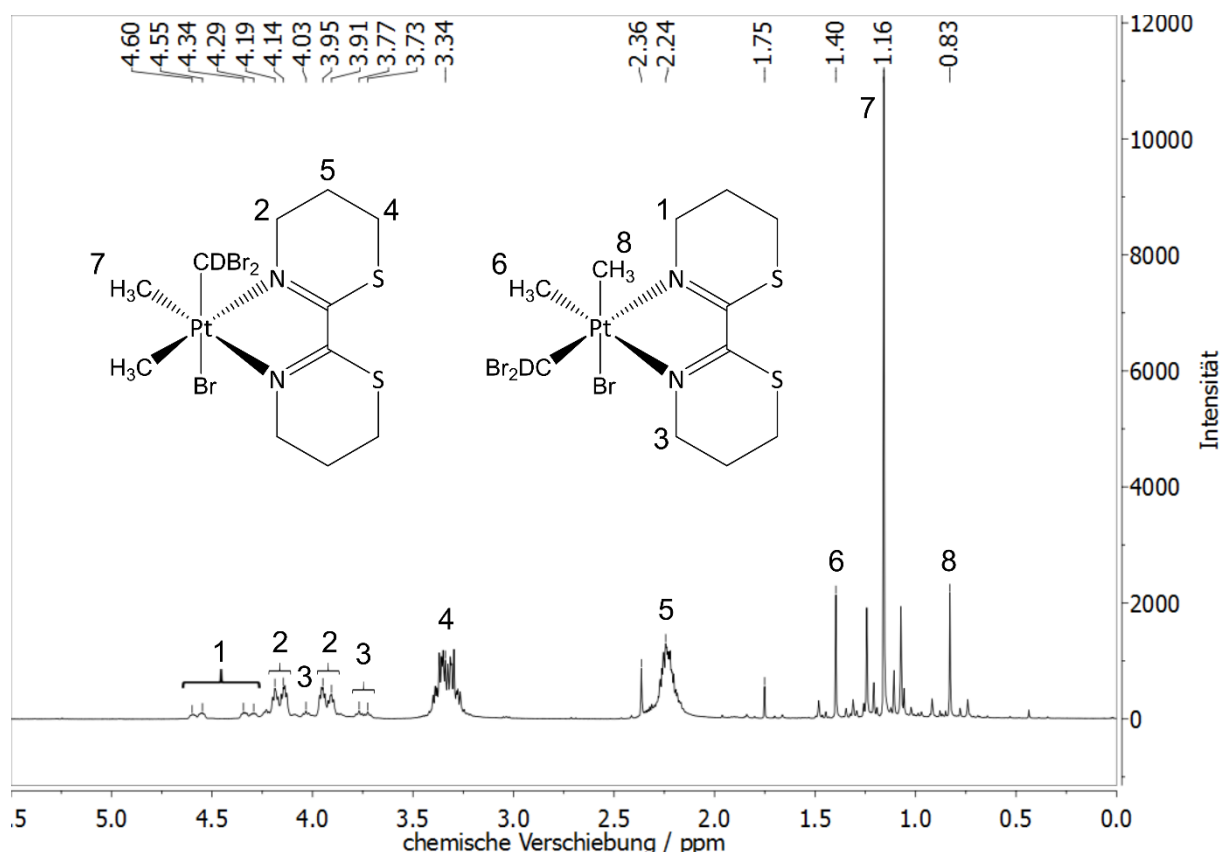


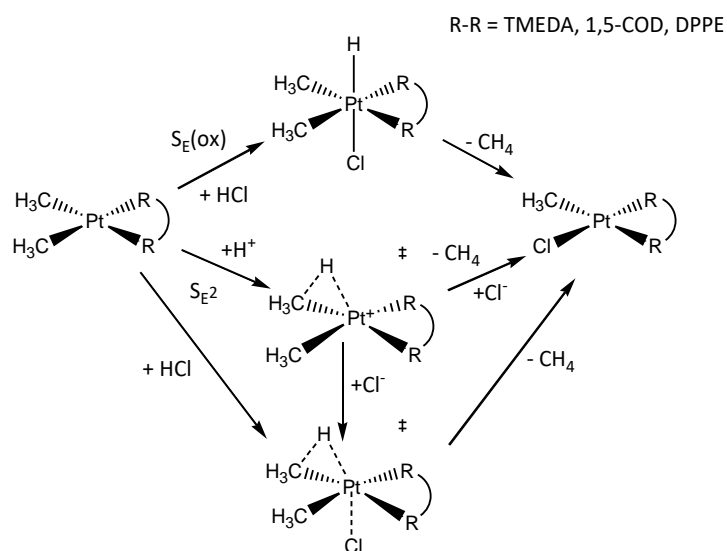
Abbildung 4.7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) in  $\text{CDBr}_3$  nach ca. 10 Minuten.

Des Weiteren wurde auch die Reaktion von **37** mit  $\text{CDBr}_3$  untersucht. In diesem Fall findet die Umsetzung unmittelbar nach Zugabe des Lösungsmittels statt und ist innerhalb einer Minute abgeschlossen. Die Signale des  $^1\text{H}$ -Spektrums aus Abbildung 4.7 bei einer chemischen Verschiebung  $\delta = 4,19, 4,14, 3,95, 3,91$  (m, 4 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ),  $3,34$  (m, 4 H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ),  $2,24$  (p,  $^3J(\text{H,H}) = 6$  Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $1,16$  (s,  $^2J(\text{Pt,H}) = 68$  Hz, 6H;  $\text{CH}_3$ ) sind dem Hauptprodukt *trans*- $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CDBr}_2)\text{Br}(\text{btz-}N,N')]$  (**42-d**) zuzuordnen, während die Signale bei  $\delta = 4,60, 4,55, 4,34, 4,29, 4,03, 3,77, 3,73$  (m, 4 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ),  $3,34$  (m, 4 H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ),  $1,40$  (s,  $^2J(\text{Pt,H}) = 68$  Hz, 3H;  $\text{CH}_3$  in *trans*-Position zum (btz- $N,N'$ )-Liganden),  $0,83$  (s,  $^2J(\text{Pt,H}) = 71$  Hz, 3H;  $\text{CH}_3$  in *cis*-Position zum (btz- $N,N'$ )-Liganden) dem *cis*-Isomer zugeschrieben werden können. Das Verhältnis der beiden Isomere beträgt  $c(\text{trans-42-d}) : c(\text{cis-42-d}) \approx 2 : 1$ .

Die Beobachtung, dass Bromalkane bezogen auf Chloralkane wesentlich bereitwilliger oxidative Additionsreaktionen der entsprechenden Halogen-Alkylbindungen eingehen, deckt sich mit den in der Literatur beschriebenen Befunden und ist durch die geringere C-X-Bindungsdissoziationsenthalpie ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) der Bromalkane verglichen mit den entsprechenden Chloralkanen zu begründen.<sup>[11,82,88,89]</sup>

## 4.2 Reaktionen von $[\text{Pt}(\text{L})_2(\text{EDA}-\text{R}_4)]$ ( $\text{L} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) mit Chloroform

Bisher wurden an  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**37**) und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{TMEDA})]$  mehrere Studien durchgeführt, um durch die Protonierung dieser Verbindungen mit Wasserstoffchlorid und die dadurch hervorgerufene reduktive Eliminierung von Methan Informationen über den Mechanismus der C-H-Aktivierung zu erhalten.<sup>[37,258,261]</sup> Die Protolyse von Pt(II)-Alkyl-Komplexen wird in der betreffenden Literatur häufig als „inverser Mechanismus der C-H-Aktivierung“ bezeichnet, da diese im Falle des zweistufigen  $\text{S}_{\text{E}}(\text{ox})$ -Mechanismus (Abbildung 4.8), welcher über ein Pt(IV)-Hydridintermediat verläuft im zweiten Teilschritt der reduktiven Eliminierung eine Inversion der oxidativen Addition einer C-H-Bindung an das Zentralatom des Pt(II)-Komplexes darstellt.<sup>[37,258,261]</sup>



**Abbildung 4.8:** (in Anlehnung an Ref [259]): Darstellung möglicher Reaktionsmechanismen der Protolyse von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{R}-\text{R})]$ -Komplexen ( $\text{R}-\text{R} = \text{TMEDA}, 1,5\text{-COD}, \text{DPPE}$ ) durch einen zweistufigen Mechanismus ( $\text{S}_{\text{E}}(\text{ox})$ ) und einen konzertierten Mechanismus ( $\text{S}_{\text{E}2}$ ).

Die bisherigen Untersuchungen kommen im Wesentlichen zu dem Ergebnis, dass die Protonierungsreaktionen von Verbindungen, welche Chelatliganden mit guten  $\sigma$ -Donoreigenschaften aufweisen, eher durch den in Abbildung 4.8 dargestellten zweistufigen Mechanismus zu beschreiben sind („inverser Mechanismus der C-H-Aktivierung“). Daher bilden sich bei der Protonierung von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{TMEDA})]$  mit HCl die Intermediate der oxidativen Additionsprodukte  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{Cl})(\text{H})(\text{TMEDA})]$  und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{Cl})_2(\text{H})(\text{TMEDA})]$ , während bei den entsprechenden Reaktionen von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(1,5\text{-COD})]$  (**16**) und  $[\text{Pd}(\text{CH}_3)_2(\text{DPPE})]$  ( $\text{DPPE} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphin)ethan}$ ) keine Pt(IV)-Spezies involviert sind, da diese durch einen konzertierten Mechanismus beschrieben werden können.<sup>[261]</sup> Diese Ergebnisse verdeutlichen darüber hinaus den erheblichen Einfluss der Ligandensphäre, da nur im Falle elektronenreicher  $\sigma$ -Donorliganden, wie zum Beispiel TMEDA, der inverse Prozess der C-H-Aktivierung von Methan beobachtet wird (zweistufiger  $\text{S}_{\text{E}}(\text{ox})$ -Mechanismus in Abbildung 4.8), während im Falle schlechter  $\sigma$ -Donorliganden, wie zum Beispiel DPPE, oder im Falle von Palladium-Komplexen der konzertierte  $\text{S}_{\text{E}2}$ -Mechanismus, welcher ohne Bildung eines Pt(IV)-

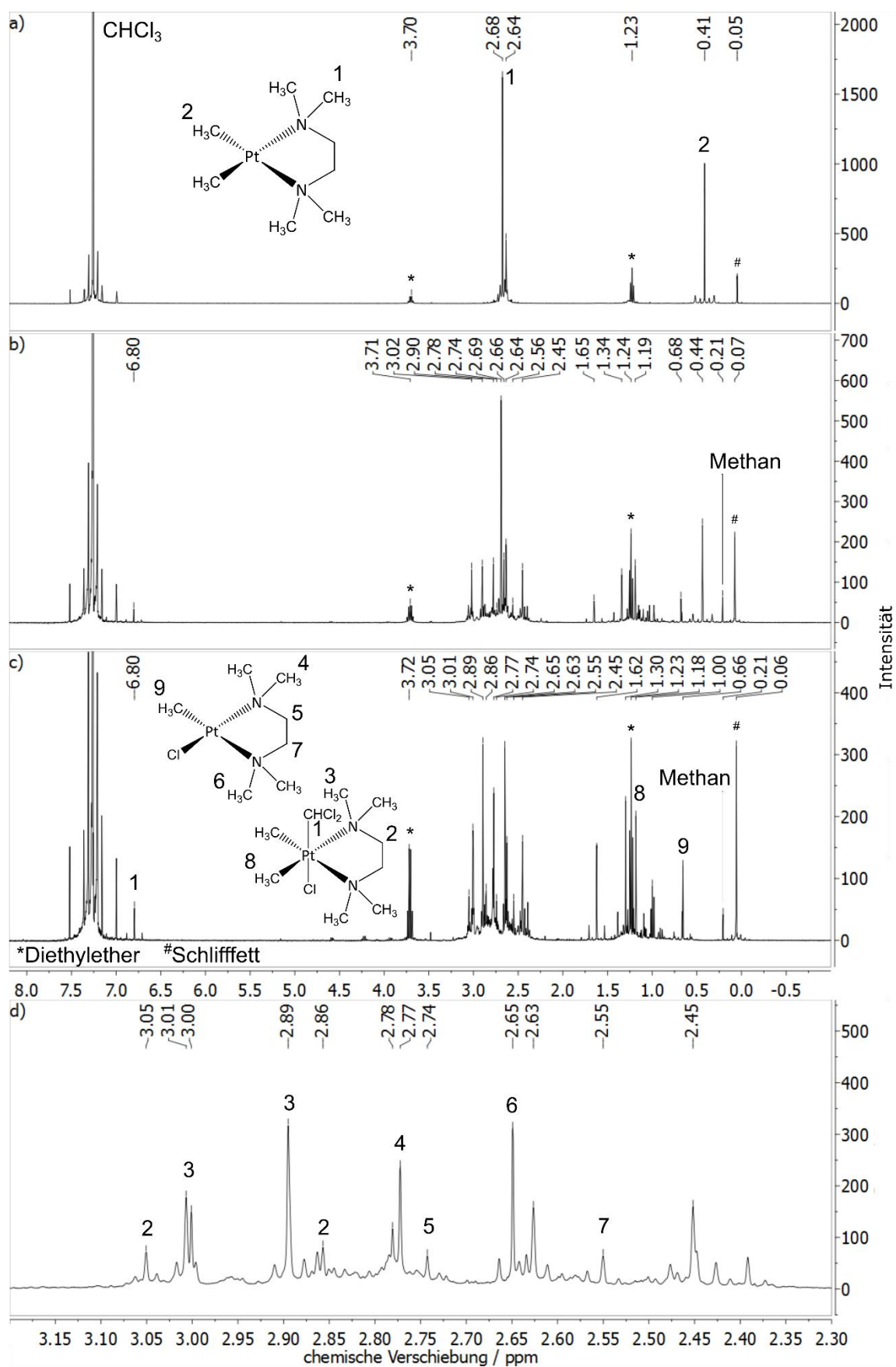


Intermediats über eine direkte Protonierung der M-C-Bindung verläuft, dominieren kann. Die in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**43**),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMEDA})]$  (**45**) und  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{EDA})]$  (**47**) bieten sich als weitere Modellsysteme an, um den Einfluss der  $\sigma$ -Donorstärke der Chelatliganden, welche mit der Anzahl der Methylsubstituenten an den Stickstoff-Donoratomen zunimmt, systematisch zu untersuchen. Aus diesem Grund stellen diese Verbindungen potentielle Modellsystemen dar, um die Auswirkung des +I-Effekts der Methylgruppen auf die C-H-Aktivierung zu analysieren.

Bisher konnte belegt werden, dass  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**43**) mit Chloroform den  $\sigma$ -Trichlormethanplatin-Komplex  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})(\text{CHCl}_3)]$  (**44**) bildet. Diese Verbindung konnte sowohl im Festkörper (siehe Kapitel 3.1) als auch in Lösung (siehe Kapitel 3.2) nachgewiesen werden. Entsprechend der Schlussfolgerung von Bercaw *et al.*, dass auch bei der oxidativen Additionsreaktion von Methan mit den untersuchten Platin(II)-Verbindungen  $\sigma$ -Methan-Komplexe involviert sind, könnte **44** ein Intermediat bei der C-H-Spaltungsreaktion von Chloroform darstellen. Im Gegensatz zu **43** gelang die Kristallisation der entsprechenden  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexe mit  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMEDA})]$  (**45**) und  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{EDA})]$  (**47**) bislang nicht. Wie bereits in Kapitel 3.1 besprochen wurde, konnte anhand der Daten der kombinierten IR- und Einkristallröntgenbeugungsstudien belegt werden, dass die C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung der in dieser Arbeit betrachteten  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe primär durch die Pt  $\rightarrow$   $\sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation stabilisiert wird. Eine Erhöhung der Elektronendichte am Platinatom durch die Ligandensphäre führt demnach zu einer Stabilisierung der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Koordination des Chloroformmoleküls. Dieses Konzept erklärt, weshalb zumindest bei erniedrigter Temperatur der Komplex **44** isoliert werden konnte, während die Synthese von  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexen mit **45** und **47** erfolglos blieb, da möglicherweise der reduzierte  $\sigma$ -Donorcharakter des DMEDA-, bzw. des EDA-Liganden im Vergleich zum TMEDA-Liganden zu einer Schwächung  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Koordination des Chloroformmoleküls führt.

Dieses Kapitel beschäftigt sich daher zum einen mit der Frage, ob **43** eine Reaktivität bezüglich der Spaltung der C-H-Bindung von Chloroform aufweist und ob **44** eventuell ein Intermediat dieser Reaktion darstellt. Zum anderen soll geklärt werden, inwiefern sich die beobachtete Stabilisierung dieses  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexes durch  $\sigma$ -Donorliganden auch in der Reaktivität hinsichtlich der Spaltung der C-H-Bindung von Chloroform verglichen mit **45** und **47** niederschlägt.

Zunächst soll die Reaktion von **43** mit Chloroform betrachtet werden. Um diese näher zu untersuchen wurde eine Probe von **43** in einer Mischung aus  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CHCl}_3$  im Verhältnis von 2:1 auf 60 °C erhitzt und in regelmäßigen Abständen mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen charakterisiert. Abbildung 4.9 a) zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  ( $\delta = 2,68$  ppm (s,  $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 21$  Hz, 12 H;  $\text{N}(\text{CH}_3)$ , 2,64 (s, 4 H;  $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ), 0,41 ppm (s,  $^2J(\text{Pt},\text{H}) = 85$  Hz, 6 H;  $\text{PtCH}_3$ )) vor Beginn der Reaktion. Neben den Signalen des Edukts weist das Spektrum drei weitere Signale auf, welche auf geringfügige Verunreinigungen von Schliff fett ( $\delta = 0,05$  ppm) und Diethylether ( $\delta = 3,70, 1,23$  ppm), welcher als Lösungsmittel bei der Kristallisation von **43** verwendet wurde, zurückzuführen sind. Nach zwei Stunden bei einer Temperatur von 60 °C (Abbildung 4.9 b)) ist eine deutliche Verringerung der Intensitäten der Eduktsignale zu erkennen, welche durch die Entstehung einer Vielzahl neuer Signale im Bereich  $\delta = 1,19\text{--}3,02$  ppm begleitet wird. Nach 21 Stunden (Abbildung 4.9 c)) ist das Edukt vollständig abgebaut. Die große Anzahl der entstandenen Signale verhindert zwar eine genaue Zuordnung, jedoch können anhand der Spektren in Abbildung 4.9 dennoch einige Erkenntnisse gewonnen werden. Die Freisetzung von Methan ( $\delta = 0,21$  ppm) indiziert eine Reaktion von **43** mit Chloroform unter Bildung des Produkts  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{TMEDA})]$ . Diesem Komplex konnten nach einer Literaturrecherche und anschließendem Vergleich der publizierten Daten mit dem in Abbildung 4.9 c) dargestellten Spektrum die Signale  $\delta = 2,77$  ppm (s, 6 H;  $\text{NCH}_3$ ), 2,74 ppm (m, 2 H;  $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ), 2,65 ppm (s,  $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 13$  Hz, 6 H;  $\text{NCH}_3$ ),



**Abbildung 4.9:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**43**) in  $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$  (2:1) a) bei Raumtemperatur, b) nach zwei Stunden bei 60 °C, c) nach 21 Stunden bei 70 °C und d) nach 21 Stunden bei 70 °C im Bereich  $\delta = 2,30\text{--}3,20$  ppm.

2,55 ppm (m, 2 H; N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N)), 0,66 ppm (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 73 Hz, 3 H; PtCH<sub>3</sub>) zugeordnet werden.<sup>[37,267]</sup> Die Intensität des Methansignals nimmt in Abbildung 4.9 c) im Vergleich zu 4.8 b) nicht zu, was vermutlich auf das sich einstellende Gleichgewicht zwischen gasförmigem und gelöstem Methan im NMR-Röhrchen zurückzuführen ist. Mehrere Beispiele vergleichbarer Reaktionen von [Pt(R)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Halogenalkanen, welche ähnliche Produkte liefern werden im Kapitel 4.3 besprochen. An dieser Stelle wird auch auf mögliche Reaktionsmechanismen detailliert eingegangen, welche sich auf die Reaktion von **43** mit CDCl<sub>3</sub> übertragen lassen.

Das Signal bei δ = 6,80 ppm hingegen kann aufgrund der chemischen Verschiebung und der heteronuklearen Kopplungskonstante von <sup>2</sup>J(Pt,H) = 69 Hz einer Platin-gebundenen Dichlormethylgruppe zugeordnet werden. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass neben [Pt(CH<sub>3</sub>)Cl(TMEDA)] auch der Pt(IV)-Komplex [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CHCl<sub>2</sub>)Cl(TMEDA)] infolge einer oxidativen Addition gebildet wird. Das Stoffmengenverhältnis dieser beiden Verbindungen beträgt nach 21 Stunden bei 70 °C ungefähr 1 : 2. Die Vielzahl an Signalen im Spektrum aus Abbildung 4.9 c) erschwert eine genaue Zuordnung der Peaks zu den Protonen des Komplexes [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CHCl<sub>2</sub>)Cl(TMEDA)]. Durch den Vergleich der Signalintensitäten, Berücksichtigung der Kopplungskonstanten und einer Literaturrecherche zu <sup>1</sup>H-NMR-Daten verwandter Verbindungen wurde folgende Zuordnung als plausibel erachtet: δ = 6,80 ppm (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 69 Hz, 1 H; CHCl<sub>2</sub>), 3,05 ppm (m, 2 H; N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N)), 3,01 ppm (s, 6 H; NCH<sub>3</sub>), 2,89 ppm (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 13 Hz, 6 H; NCH<sub>3</sub>), 2,86 ppm (m, 2 H; N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N)), 1,18 ppm (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 72 Hz, 6 H; PtCH<sub>3</sub>).<sup>[37,267]</sup> Aufgrund der Signale die bisher nicht zugeordnet werden konnten ist anzunehmen, dass noch weitere Platinverbindungen in der Lösung enthalten sind. Beispielsweise deuten die heteronuklearen Kopplungskonstanten der Signale bei δ = 1,62 ppm (<sup>2</sup>J(Pt,H) = 69 Hz) und δ = 1,30 ppm (<sup>2</sup>J(Pt,H) = 70 Hz) auf mindestens eine weitere Methylplatinspezies hin. Eventuell handelt es sich in Analogie zu den unter 4.1 betrachteten Reaktionen hierbei um das *cis*-Isomer des oxidativen Additionsprodukts.

Im Gegensatz zu [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TMEDA)] (**43**) reagiert [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMEDA)] (**45**) mit Chloroform binnen Minuten bei Raumtemperatur zu [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CHCl<sub>2</sub>)Cl(DMEDA)] (**46**, Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.35, Tabellen 6.31, 6.58, 6.59). Daher führte schon der Versuch durch Kristallisation von **45** in Chloroform den entsprechenden σ-Trichlormethan-Komplex herzustellen zur oxidativen Addition der C-Cl-Bindung von Chloroform und zur Bildung von **46**. Diese Beobachtung verdeutlicht, dass die C-Cl-Spaltung schon aufgrund des Austauschs zweier Methylgruppen am TMEDA-Liganden von **43** mit Wasserstoff erheblich bevorzugt stattfindet. Im Rahmen einer oxidativen Addition über einen S<sub>N</sub>2-Mechanismus wäre jedoch aufgrund der besseren Nukleophilie von **43** gegenüber **45** ein inverser Trend der Reaktivität gegenüber Chloroform zu erwarten. Ausschlaggebend hierfür könnte die Destabilisierung des entsprechenden σ-Trichlormethan-Komplexes durch den fehlenden +I-Effekt der Methylgruppen am EDA-Fragment sein. Wie bereits in Kapitel 3.1 belegt werden konnte, wird die elektronische Stabilisierung der η<sup>1</sup>(C-H)Pt-Koordination dieser σ-Komplexe primär durch die Pt → σ\*(C-H)-Rückdonation hervorgerufen. Aus diesem Grund führen elektronenschiebende Liganden zu einer stärkeren C-H...Pt-Wechselwirkung. Dementsprechend könnte die Stabilisierung der η<sup>1</sup>(C-H)Pt-Koordination des Chloroformmoleküls im σ-Trichlormethan-Komplexe **44** aufgrund des elektronenschiebenden TMEDA-Liganden der entscheidende Faktor sein, weshalb **43** verglichen mit **45** eine signifikant geringere Reaktivität gegenüber der oxidativen Addition der C-Cl-Bindung von Chloroform zeigt.

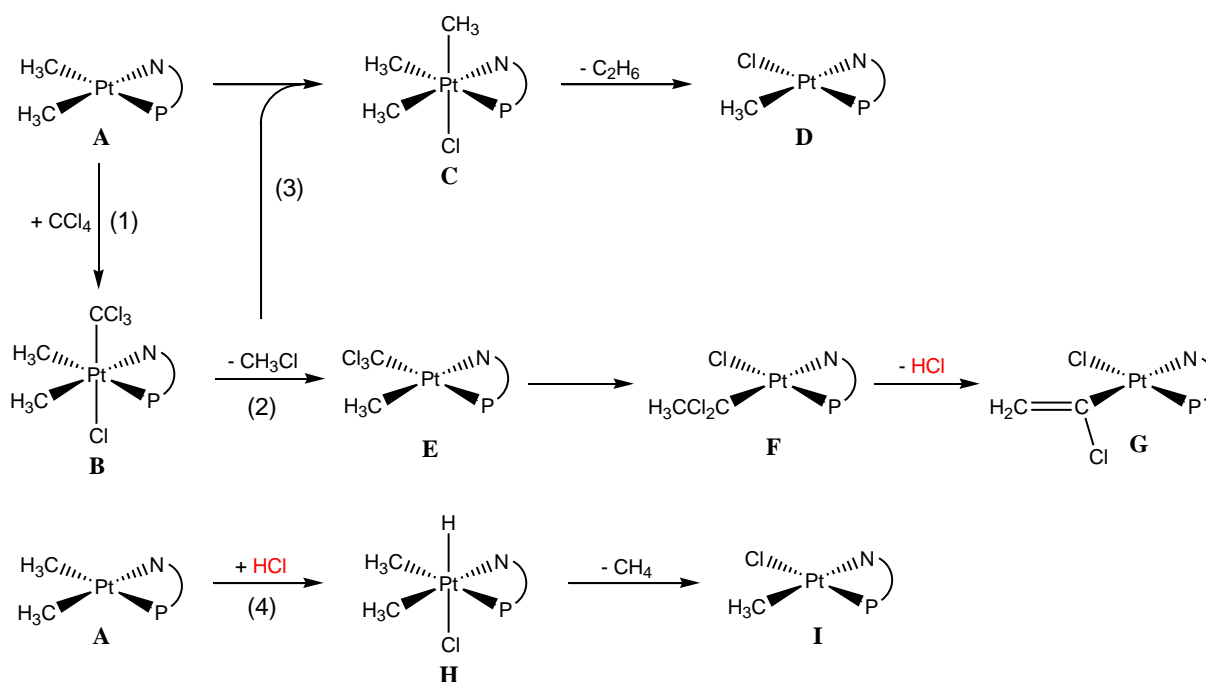
Die weitere Substitution der beiden Methylgruppen des DMEDA-Liganden von **45** durch Wasserstoff führt zum Schlusspunkt der Reihe [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(EDA-R<sub>4</sub>)] (R = H, CH<sub>3</sub>). Der Chelatligand von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(EDA)] weist keine elektronenschiebenden Methylgruppen auf, was die σ-Donoreigenschaften verglichen mit TMEDA und DMEDA deutlich verschlechtert. Appleton *et al.* erwähnten jedoch, dass [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(EDA)]

nur eine geringe Löslichkeit in Aceton aufweist und unlöslich in allen anderen herkömmlichen organischen Lösungsmitteln ist.<sup>[268,269]</sup> Daher wurde entschieden, die bisher unbekannte Verbindung  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{EDA})]$  (**47**) zu synthetisieren und zu untersuchen. Die Synthese erfolgte durch Zugabe von Ethan-1,2-diamin zu einer Lösung  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DMSO})_2]$  (**23**) in Toluol. Hierbei fiel ein weißer Feststoff aus. Leider wies auch dieser nur eine sehr geringe Löslichkeit in Methanol und Aceton auf und war unlöslich in allen sonstigen getesteten Lösungsmitteln, was die Charakterisierung dieser Verbindung erheblich erschwerte. Jedoch konnten durch Erhitzen einer Methanolsuspension und anschließender Filtration und Kühlung der Probe einzelne Kristalle gewonnen werden, deren Struktur mithilfe eines Röntgenbeugungsexperiments geklärt werden konnte. Das Strukturmodell, welches anhand der Daten erstellt werden konnte, belegt, dass es sich hierbei um das gewünschte Produkt  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{EDA})]$  (**47**) (Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.36, Tabellen 6.31, 6.60, 6.61) handelte. Um die Reaktivität von **47** gegenüber Chloroform zu überprüfen, wurde zunächst ein IR-Spektrum dieser Probe erstellt und anschließend eine Suspension von **47** in  $\text{CDCl}_3$  auf 60 °C erhitzt. Daraufhin wurden in regelmäßigen Abständen  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente durchgeführt. Anhand dieser Messungen konnte weder eine Platinverbindung in Lösung, noch die Freisetzung von Benzol nachgewiesen werden. Nach 24 Stunden wurde das Experiment abgebrochen und im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Eine anschließende IR-spektroskopische Charakterisierung lieferte im Wesentlichen dieselben Ergebnisse wie die IR-Messung vor dem NMR-Experiment. Daher kann darauf geschlossen werden, dass **47** keine Reaktivität gegenüber Chloroform aufweist.

### 4.3 Reaktionen von $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{R})_2(\text{DMSO})_2]$ ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) mit Halogenalkanen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zudem die Reaktivität von Platin-Komplexen des Typs  $[\text{Pt}(\text{R})_2(\text{DMSO})_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ , DMSO = Dimethylsulfoxid) gegenüber Chloroform untersucht. Aufgrund der Labilität des DMSO-Liganden dienen diese Komplexe als Präkursoren für eine Vielzahl metallorganischer Platinverbindungen.<sup>[259,270–277]</sup> Die niedrige Dissoziationsenergie der Pt-S-Bindungen ermöglicht hierbei die Substitution des DMSO durch ein breites Spektrum möglicher Liganden. Neben der Funktion als Präkursoren, sind diese Komplexe jedoch auch bezüglich der Reaktionsmechanismen zur Beschreibung der DMSO-Substitution erwähnenswert. Anhand mehrerer kinetischer Studien konnte gezeigt werden, dass Substitutionsreaktionen dieser Verbindungen durch dissoziative Mechanismen zu beschreiben sind. Als Zwischenprodukt bilden sich hierbei im ersten Schritt die hochreaktiven, koordinativ ungesättigten  $[\text{PtR}_2(\text{DMSO})]$ -Komplexe.<sup>[277–284]</sup> Diese Eigenschaft macht diese Verbindungen attraktiv für C-H-Bindungsspaltungsreaktionen, da durch die Dissoziation eines DMSO-Liganden, ähnlich wie bei der photolytischen Carbonylabstraktion, freie Koordinationsstellen am Übergangsmetallatom erzeugt werden können, welche die Reaktivität gegenüber der Spaltung von C-H-Bindungen erhöhen. Erst kürzlich konnte gezeigt werden, dass der Komplex  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2]$  aufgrund der dissoziativen Formierung von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})]$  in Dichlormethanlösungen im Stande ist die C-H-Bindung von Pyridinarenen zu spalten, was zur Cyclometallierung dieser Liganden führt.<sup>[282]</sup> Des Weiteren ist auch die erfolgreiche Entwicklung eines Katalysatorsystems zur Umwandlung von Methan zu Methylschwefelsäure mit  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ -Lösungen auf die erhöhte Reaktivität des Zwischenprodukts  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})]$  gegenüber Methan zurückzuführen.<sup>[285]</sup> Im Prinzip wäre abgesehen von einigen Problemen, wie der Deaktivierung des Katalysators zu  $\text{PtCl}_2$ , die Aufgabenstellung der Funktionalisierung von Methan hierdurch erfüllt. Jedoch ist zu beachten, dass diese Reaktion unter relativ extremen Bedingungen (180 °C, 35 bar) durchgeführt wurde, weshalb fraglich ist, ob dieses System aus ökonomischer Sicht einen erheblichen Vorteil gegenüber dem klassischen Fischer-Tropsch-Verfahren mit sich bringen würde. Nichtsdestotrotz konnte hierdurch eindrucksvoll die Reaktivität von  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$  gegenüber C-H-Bindungen infolge der Dissoziation eines DMSO-Liganden demonstriert werden. Theoretische Berechnungen ergaben für die DMSO-Dissoziation von  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$  im Katalysatorsystem nach Dang *et al.* eine Enthalpie von 56,9 kJ/mol.<sup>[285]</sup> Diese Dissoziationsenthalpie kann durch die Substitution der Chloridoliganden mit  $\sigma$ -Donorliganden, wie Alkyl- und Arylreste, aufgrund des erhöhten *trans*-Einflusses erniedrigt werden.<sup>[278–284]</sup> Infolge der Stabilisierung der koordinativ ungesättigten  $[\text{PtR}_2(\text{DMSO})]$ -Verbindungen durch die  $\sigma$ -Donation beträgt beispielsweise die Dissoziationsenthalpie von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2]$  in Dichlormethan nur 25,5 kJ/mol, was die Attraktivität dieser Verbindungen hinsichtlich der Applikation zur Spaltung von C-H-Bindungen begründet.<sup>[282]</sup> Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Reaktivität von  $[\text{PtR}_2(\text{DMSO})_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) in Bezug auf die Spaltung von C-H-Bindungen von Halogenalkanen untersucht.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass dieses Teilkapitel nur bedingt einen Bezug zu den restlichen Themengebieten dieser Arbeit aufweist. Die Untersuchung von dissoziativen Mechanismen bezüglich der Reaktionen von Pt(II)-Komplexen mit Chloralkanen stellt aufgrund der Komplexität dieser Mechanismen ein äußerst anspruchsvolles Themengebiet der Metallorganik dar, wie Arbeiten verschiedener Forschungsgruppen belegen.<sup>[89,90,95,98,255]</sup> Im Rahmen der Untersuchung der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{P-N})]$  ( $\text{P-N} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) mit Chloralkanen wurde von Stöhr *et al.* der in Abbildung 4.10 am Beispiel von Tetrachlormethan dargestellte Mechanismus postuliert, welcher im Folgenden kurz beschrieben werden soll, um den aktuellen Stand der Forschung auf diesem Gebiet, aber auch die verbliebenen Unklarheiten und Probleme diesbezüglich darzulegen.<sup>[89]</sup> Laut Stöhr *et al.*



**Abbildung 4.10:** Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{P-N})]$  ( $\text{P-N} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) mit Chloralkanen am Beispiel von Tetrachlormethan.

reagiert das Edukt **A** mit dem Chloralkan unter oxidativer Addition einer C-Cl-Bindung an das Pt(II)-Zentralatom zum Pt(IV)-Komplex **B** (1). Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Reaktion findet diese jedoch aufgrund der Hemilabilität des (P-N)-Liganden über einen dissoziativen Mechanismus statt. Das oxidative Additionsprodukt **B** reagiert anschließend durch reduktive Eliminierung von Chlormethan den Trichlormethylplatin(II)-Komplex **E** (2), welcher durch Dichlorcarbeninsertion in eine Pt-Methyl-Bindung zunächst den Komplex **F** und durch Abspaltung von HCl den Chlorvinylplatin(II)-Komplex **G** bildet. Aufgrund der Freisetzung von HCl findet eine Protolysereaktion mit dem Edukt statt (4), wodurch sich über das Pt(II)-Hydrid-Intermediat **H** das Produkt **D** bildet. Des Weiteren reagiert das im ersten Schritt des Reaktionspfades (2) freiwerdende Chlormethan mit **A** unter oxidativer Addition der C-Cl-Bindung zu **C** und durch anschließende reduktive Eliminierung zum Produkt **D**. Dieser Mechanismus wurde experimentell lediglich durch die Isolation der Chlorvinyl-Pt(II)-Spezies **G** und dem Produkt **D** verifiziert. Die Produkte der oxidativen Additionsreaktionen **B** und **C** konnten jedoch nicht isoliert werden. Des Weiteren konnte auch die Freisetzung von Chlormethan nicht nachgewiesen werden. Dieses Beispiel verdeutlicht eindrucksvoll die Komplexität der zugrundeliegenden Reaktionen von Pt(II)-Komplexen mit Chloralkanen. Trotz des Forschungsaufwands auf diesem Gebiet konnte keiner der postulierten Reaktionsmechanismen vollständig belegt werden.

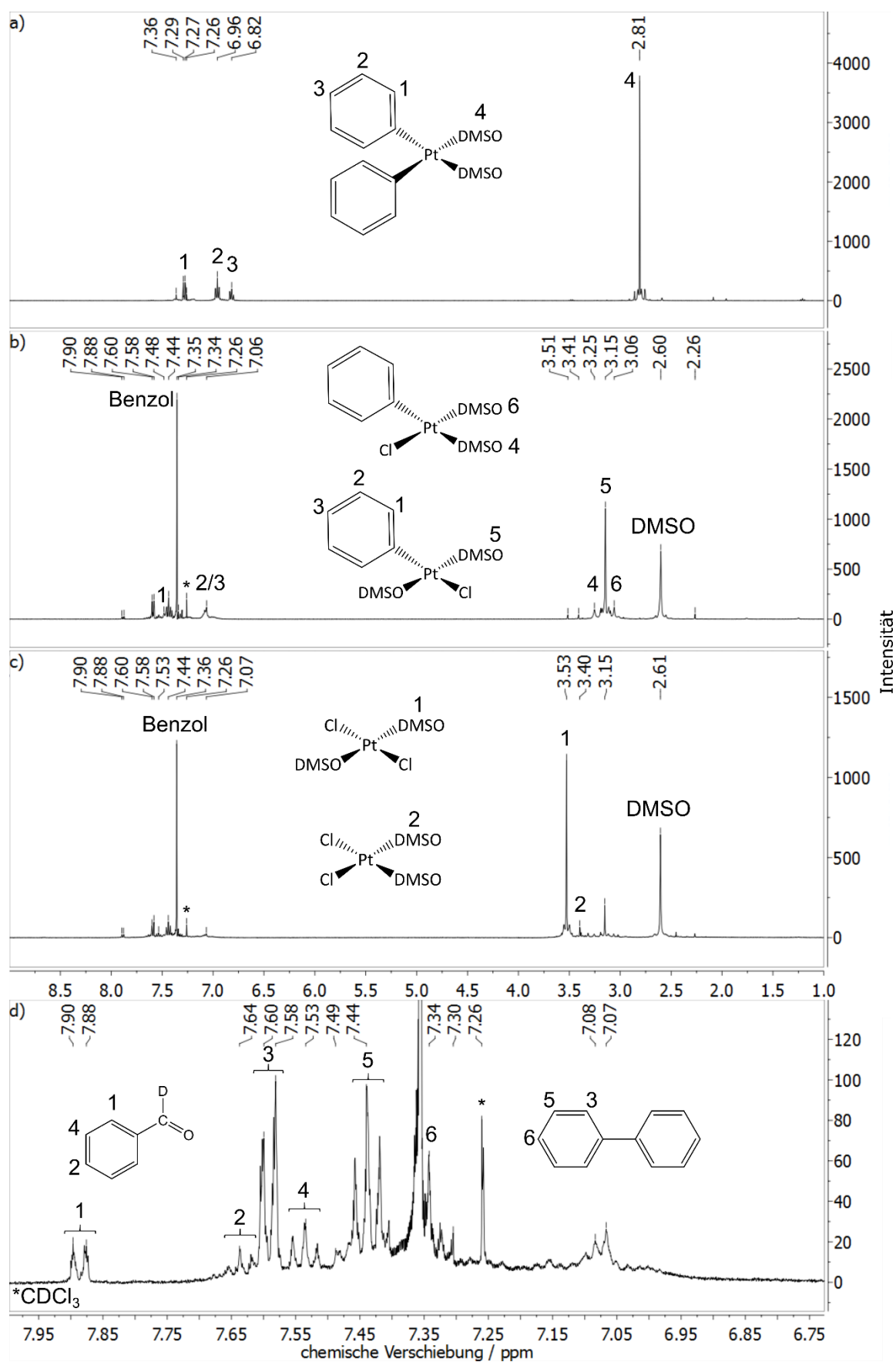
Im Vorfeld dieses Teilkapitels sei angemerkt, dass auch die Mechanismen der Reaktionen von  $[\text{PtR}_2(\text{DMSO})_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) mit Chloralkanen nicht vollständig aufgeklärt werden konnten. Nichtsdestotrotz liefern die im Folgenden dargelegten Ergebnisse einen wichtigen Beitrag zum Verständnis dieser Reaktion. So konnten zum Beispiel die oxidativen Additionsreaktionen von Chloralkanen (analoge Reaktionen zu (1) und (4) in Abbildung 4.10) entweder indirekt oder über die Isolation von Pt(IV)-Komplexen nachgewiesen werden. In Form eines Ausblicks werden daher die gewonnenen Ergebnisse dargelegt, um zukünftige Arbeiten auf diesem Themengebiet zu unterstützen. Bezüglich der analytischen Methoden wurden die zur Verfügung stehenden Möglichkeiten vollständig ausgereizt. Die tiefergehende Analyse der Reaktionen von  $[\text{PtR}_2(\text{DMSO})_2]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) mit Chloralkanen erfordert Spurenanalytik mittels hochauflösender NMR-spektroskopischer oder

massenspektroskopischer Methoden (GC-MS), welche zur Bearbeitung dieses Themengebiets leider nicht zur Verfügung standen.

#### 4.3.1 Reaktion von *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**23**) mit Chloroform-*d*

Im ersten Schritt wird die Reaktion von *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**23**) mit Chloroform-*d* betrachtet. Diese Reaktion wurde in einem Hochdruck-NMR-Röhrchen bei 70 °C durchgeführt. Um eine Protonierung von **23** durch Verunreinigungen, wie beispielsweise DCl, auszuschließen, wurde das Chloroform-*d* vor Gebrauch mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt und gefiltert.<sup>[286]</sup> Deuteriumchlorid entsteht bei der Zersetzung von Chloroform-*d* unter Sauerstoffatmosphäre und Lichteinfluss zu Phosgen. Das verwendete Chloroform-*d* wurde zwar unter Argonatmosphäre aufbewahrt, jedoch sollte durch diese Vorbehandlung gewährleistet werden, dass eventuell vorhandenes DCl mit Kaliumcarbonat zu Kaliumchlorid, CO<sub>2</sub> und Wasser umgesetzt wird. Anschließend wurde das Chloroform mit CaCl<sub>2</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und unter Argonatmosphäre über Molekularsieben (4 Å) gelagert.<sup>[286]</sup> Da diese Maßnahmen die Reaktion von **23** mit Chloroform nicht beeinflussten, ist eine Protonierung von **23** durch DCl auszuschließen.

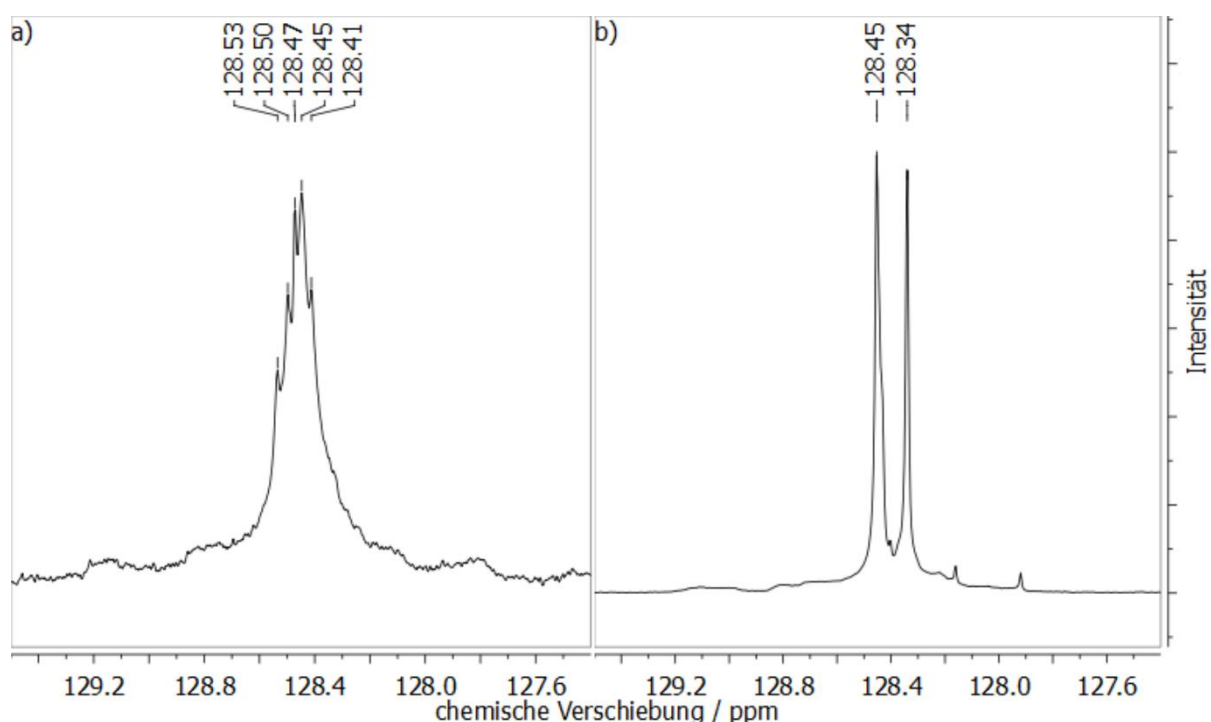
Abbildung 4.11 a) zeigt das <sup>1</sup>H-Spektrum des Edukts ( $\delta$  = 7,29 ppm (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 4 H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *ortho*), 6,96 ppm (m, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 4 H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *para*), 6,82 ppm (m, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 2 H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *para*), 2,81 (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 14 Hz, 12 H; DMSO)). Anschließend wurde die Temperatur der Probe auf 70 °C erhöht und in regelmäßigen Abständen <sup>1</sup>H-NMR-Messungen durchgeführt. Die Entstehung und Ablagerung von elementarem Platin an der Gefäßwand indizierte eine partielle Zersetzung des Edukts. Abbildung 4.11 b) zeigt das <sup>1</sup>H-Spektrum dieser Probe nach 90 Minuten bei 70 °C. Neben der Freisetzung von DMSO ( $\delta$  = 2,60 ppm (s)) und Biphenyl ( $\delta$  = 7,60 ppm (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 4 H; *ortho*), 7,44 ppm (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 4 H; *meta*), 7,34 ppm (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 2 H; *para*)) ist auch die Umsetzung des Edukts mit Chloroform zu [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] (**22**) und Benzol ( $\delta$  = 7,35 ppm (s)) zu beobachten. Verbindung **22** liegt sowohl als *trans*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] ( $\delta$  = 7,48 ppm (d, 2 H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *ortho*), 7,06 ppm (m, 3 H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *meta*, *para*), 3,15 (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 27 Hz, 12 H; DMSO)) als auch in Form von *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] ( $\delta$  = 3,25 ppm (s, 6 H; DMSO), 3,06 ppm (s, 6 H; DMSO)) mit einem Stoffmengenverhältnis der beiden Isomere von ca. 3:1 vor.<sup>[222,287]</sup> Die <sup>1</sup>H-Signale des Phenylliganden des *cis*-Isomers konnten aufgrund der geringen Intensität und Überlagerungen nicht identifiziert werden. Nach diesem ersten Reaktionsschritt der binnen 90 Minuten relativ schnell vonstattenging, erfolgte innerhalb von 168 Stunden die weitere Umsetzung von **22** mit Chloroform zu [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**19**) und Benzol. Abbildung 4.11 c) zeigt das <sup>1</sup>H-Spektrum der Probe nach 120 Stunden bei 70 °C. Zu diesem Zeitpunkt wurde **22** noch nicht komplett umgesetzt. Außerdem ist zu beobachten, dass [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] sowohl in der *cis*- ( $\delta$  = 3,53 ppm (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 21 Hz, 12 H)) als auch in der *trans*-Konfiguration ( $\delta$  = 3,40 ppm (s, 12 H)) vorliegt, jedoch ist der Stoffmengenanteil des *trans*-Isomers verschwindend gering.<sup>[288]</sup> Abbildung 4.11 d) zeigt außerdem den Bereich von 6,75-8,00 ppm des Spektrums in Abbildung 4.11 c). Neben Biphenyl scheint außerdem Benzaldehyd-*d* ( $\delta$  = 7,89 ppm (d, 2 H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *ortho*), 7,64 ppm (t, 1 H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *para*),  $\delta$  = 7,53 ppm (d, 2 H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *meta*)) als Produkt dieser Reaktion vorzuliegen.<sup>[236]</sup> Durch Wiederholung des Experiments in einer (CHCl<sub>3</sub> : CDCl<sub>3</sub>)-Mischung im Verhältnis 2 : 1 konnte im entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auch das Signal des Protons der Aldehydgruppe ( $\delta$  = 10,02 ppm (s, 1 H)) nachgewiesen werden.



**Abbildung 4.11:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DMSO})_2]$  (23) in  $\text{CDCl}_3$  a) bei Raumtemperatur, b) nach 90 Minuten bei 70 °C, c) nach 120 Stunden bei 70 °C und d) nach 120 Stunden bei 70 °C im Bereich 6,75-8,00 ppm.

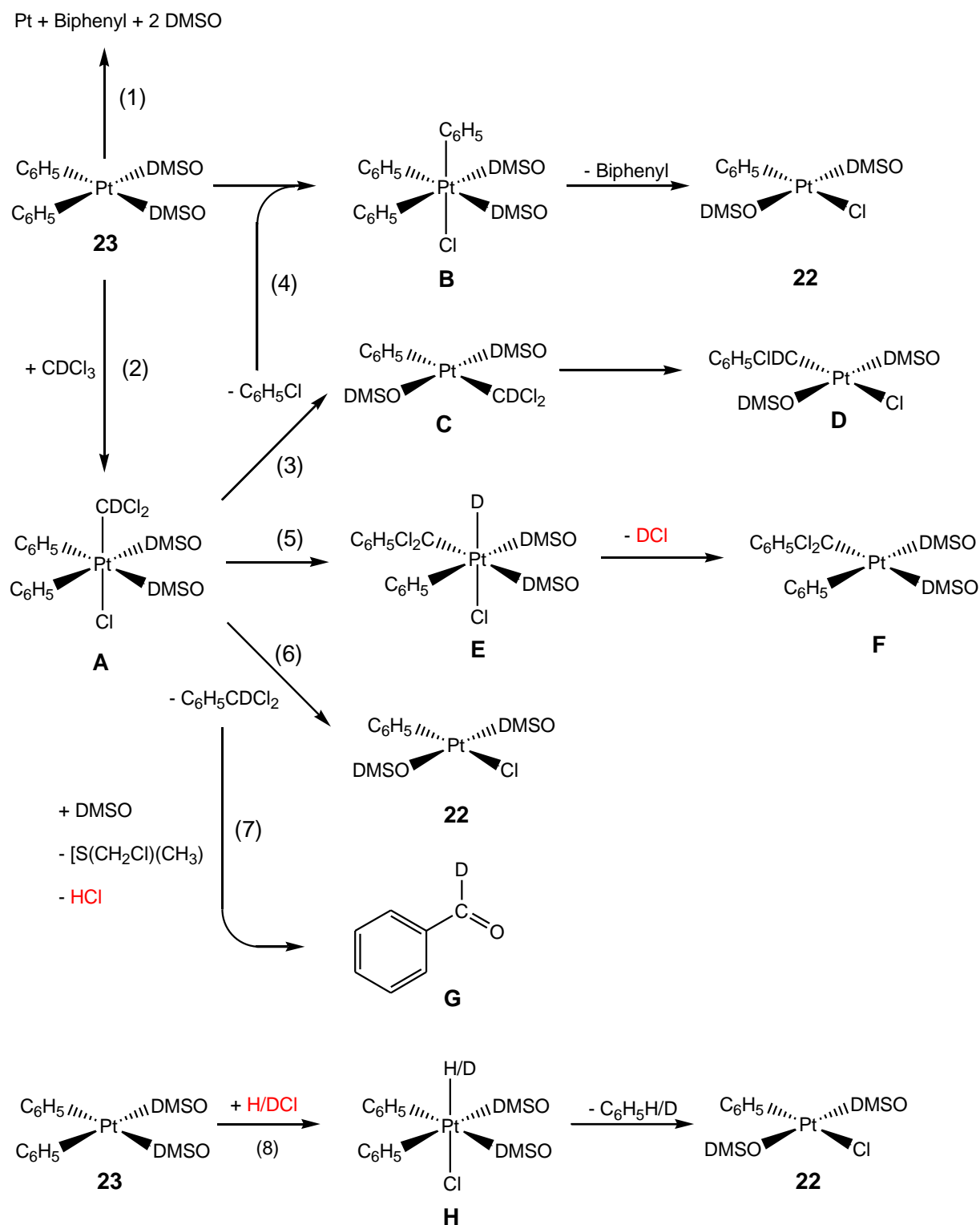


Durch die Ergebnisse des NMR-Experiments motiviert, wurde die Reaktion von **23** mit Chloroform in einem größeren Maßstab wiederholt, um die Produkte dieser Reaktion zu isolieren und zu charakterisieren. Die Verbindungen Biphenyl und  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$  (**19**) konnten durch Extraktion mit *n*-Hexan, bzw. Chloroform und anschließender Kristallisation in Reinform gewonnen werden. Des Weiteren konnte durch vorherige Destillation das bei der Reaktion anfallende Benzol isoliert werden und dessen Isotopenmuster aufgrund des Isotopeneffekts von Deuterium auf die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale anhand NMR-spektroskopischer Methoden untersucht werden.<sup>[289]</sup> Abbildung 4.12 a) zeigt das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Benzols, welches durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch gewonnen werden konnte. Im Gegensatz zum Dublett des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Benzol- $d_1$  in Abbildung 4.12 b) weist das entsprechende Signal in Abbildung 4.12 a) eine erhöhte Multiplizität auf. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass auch Benzol mit höheren Deuterierungsgraden in der Lösung enthalten ist. Prinzipiell konnte anhand dieser Messung bewiesen werden, dass Chloroform- $d$  die Deuteriumquelle für die Freisetzung von von  $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{D}_n$  darstellt. Aufgrund des Nachweises von Benzol- $d_n$  ( $n > 1$ ) kann außerdem darauf geschlossen werden, dass in diesem System ein H/D-Austausch stattfindet. Diese Ergebnisse werden im Folgenden in Zusammenhang möglicher Reaktionsmechanismen näher diskutiert.



**Abbildung 4.12:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von a) Benzol, welches durch Destillation im Anschluss der Reaktion von **23** mit  $\text{CDCl}_3$  gewonnen werden konnte und b) Benzol- $d_1$ .

Abbildung 4.13 zeigt literaturbekannte Reaktionsmechanismen, welche die experimentellen Befunde potentiell erklären und daher im Folgenden näher diskutiert werden.<sup>[98,255]</sup>



**Abbildung 4.13:** Mechanismen für die Reaktion von **23** mit  $\text{CDCl}_3$  unter Berücksichtigung einer möglichen C-Cl-Bindungsspaltung und anschließender Carbeninsertion.

Die Entstehung von elementarem Platin, welches sich an der Gefäßwand ablagerte, belegt in Kombination mit der Freisetzung von Biphenyl und DMSO hinreichend die Zersetzungsreaktion des Edukts (**1**). Prinzipiell wäre die Entstehung des Biphenyls auch mittels der oxidativen Addition der C-Cl-Bindung des Chloroforms zu **A** (**2**) zu erklären. Durch die anschließende reduktive Eliminierung von Chlorbenzol (**3**) könnte dieses mit **23** den Pt(IV)-Komplex **B** (**4**) bilden. Die reduktive Eliminierung von Biphenyl würde letztlich zur Bildung des Produkts **22** führen. Ein analoger Mechanismus wurde anhand der Freisetzung von Ethan im Falle der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{P}-\text{N})]$  ( $\text{P}-\text{N} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) mit Chloralkanen von Stöhr *et al.* nachgewiesen.<sup>[89,90]</sup> Da allerdings parallel zur Entstehung von Biphenyl die Freisetzung von elementarem Platin und DMSO beobachtet wurde, ist aufgrund der Ergebnisse eher von einer Zersetzung des Edukts (**1**) auszugehen und nicht vom Reaktionspfad (**4**). Durch die reduktive Eliminierung von Chlorbenzol wäre außerdem entweder als direktes Produkt der Dichlormethyl-*d*-Komplex **C** oder als indirektes Produkt Komplex **D** zu erwarten. **D** könnte hierbei durch Insertion des Carbens  $:\text{CDCl}$  in die Pt-Aryl-Bindung entstehen. Ähnliche Reaktionen konnten von Fard *et al.* und Butschke *et al.* nachgewiesen werden, jedoch konnte weder **C**, noch **D** anhand von  $^1\text{H}$ -,  $^2\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen nachgewiesen.<sup>[98,255]</sup> Einen indirekten Hinweis, dass **23** in die C-Cl-Bindung von  $\text{CDCl}_3$  insertiert werden kann (**2**), liefert der Nachweis von Benzaldehyd-*d* (**G**) im Reaktionsgemisch. Durch die Reaktion (**2**) entsteht das Intermediat **A**, welches durch reduktive Eliminierung von Dichlormethylbenzol-*d* direkt das Hauptprodukt **22** bildet (**6**). Dichlormethylbenzol-*d* reagiert anschließend mit freiem DMSO zu Benzaldehyd-*d* und dem Chlorsulfoniumsalz  $[\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  (**7**).<sup>[290]</sup> Laut Gauvreau *et al.* ist  $[\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  oberhalb von  $T = 273\text{ K}$  instabil und bildet durch eine Pummerer-Umlagerung unter Abspaltung von HCl das Produkt Chlormethylmethylsulfid.<sup>[291]</sup> Dieses konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Zudem ist davon auszugehen, dass aufgrund der Vielzahl von reaktiven Verbindungen im Reaktionsgemisch Chlormethylmethylsulfid neben Benzaldehyd-*d* nicht das finale Produkt dieses Pfades darstellt.

Nichtsdestotrotz erklärt (**7**) durch die Freisetzung von HCl auch die Bildung der Hauptprodukte **22** und Benzol, welche durch die Protolysereaktion (**8**) und anschließende reduktive Eliminierung von Benzol aus dem Intermediat **H** gebildet werden können. Allerdings beträgt das Verhältnis von Benzaldehyd zu Benzol, welches durch Integration der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale bestimmt werden konnte, lediglich ca. 1 : 5. Des Weiteren erklärt diese Reaktion nicht das Isotopenmuster des Benzols, welches durch Destillation isoliert und mittels  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Methoden untersucht wurde (siehe Abbildung 4.12), da bei der Umlagerung des Chlorsulfoniumsalzes  $[\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$  zu Chlormethylmethylsulfid HCl freigesetzt wird und daher durch die anschließende Protolysereaktion (**8**) lediglich  $\text{C}_6\text{H}_6$  als Produkt zu erwarten wäre. Aus diesem Grund stellt (**7**) vermutlich nur einen Nebenpfad der Reaktion von **23** mit  $\text{CDCl}_3$  dar. Die Protolysereaktion (**8**) wurde durch die Zugabe von HCl zu einer Lösung von **23** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und der Entstehung von **22** nachgewiesen (siehe Kapitel 6.1.3.1).

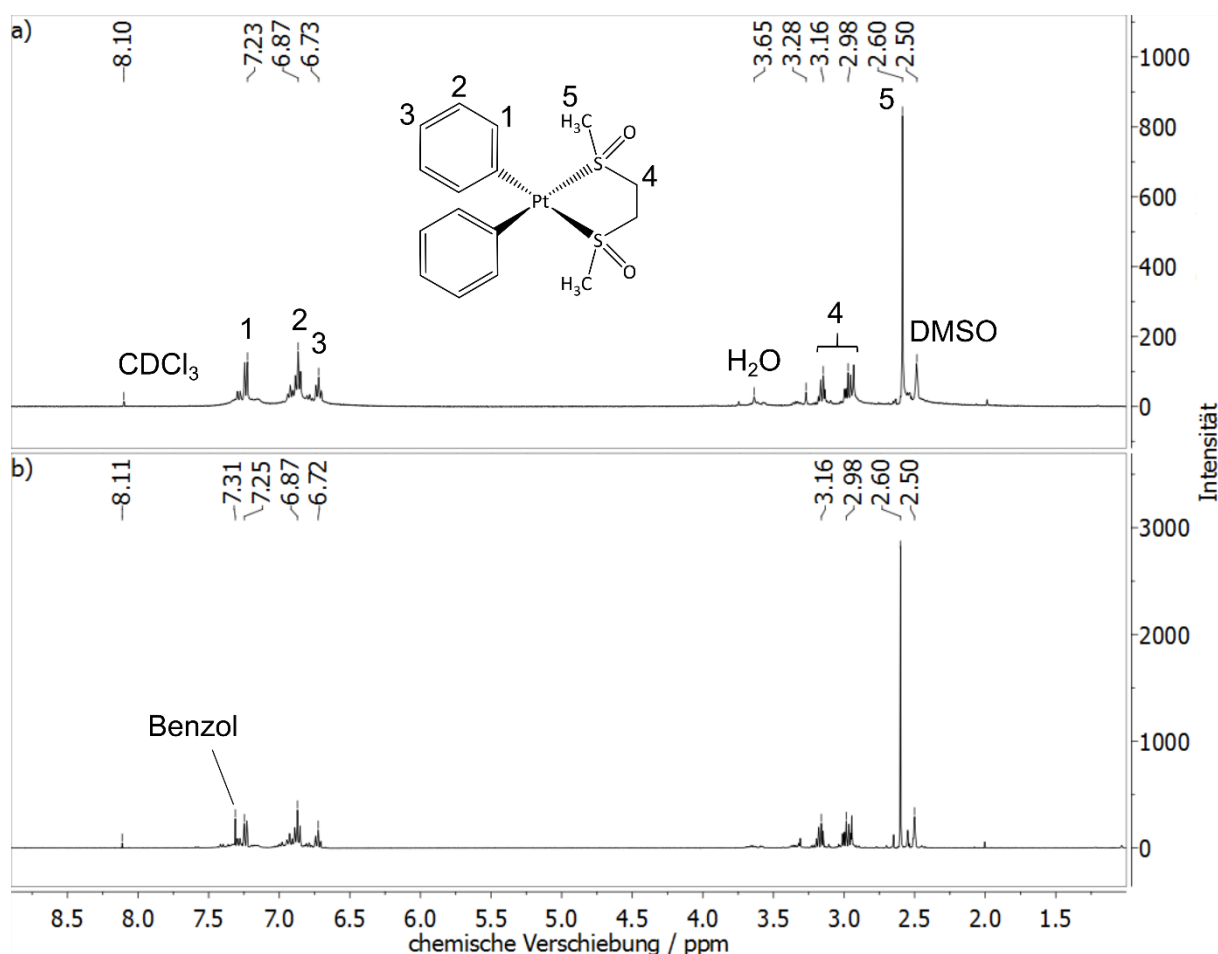
Die Literatur zur oxidativen Addition von Chlor-Alkyl-Bindungen und deren Folgereaktion zeigt jedoch noch eine weitere Möglichkeit durch Umlagerung des Intermediats **A** unter Dichlorcarbeninsertion in eine der Pt-Aryl-Bindungen auf (**5**).<sup>[98,255]</sup> Der intermediäre Platindeuterid-Komplex **E** bereitet durch reduktive Eliminierung von DCl und dem Produkt **F** die Bedingungen zur Protolysereaktion von **23** mit DCl und anschließender Freisetzung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$  (**8**). Diese Reaktion erklärt zwar die Inkorporation von Deuterium in Benzol, jedoch nicht den Nachweis von Benzol- $d_n$  ( $n > 1$ ). Des Weiteren konnte weder das Intermediat **E** noch das Produkt **C** dieser Reaktion nachgewiesen werden.

Im zweiten Schritt der Reaktion wird **22** mit Chloroform zu **19** und Benzol umgesetzt. Diese Reaktion läuft erheblich langsamer ab als die Benzol-Eliminierung von **23**. Die Dauer ist mit 168 Stunden

verglichen mit der Umsetzung von **23** mit Chloroform um circa zwei Größenordnungen länger. Da **22** in Relation zu **23** aufgrund der Substitution eines Phenylrings durch einen elektronegativen Chloridoliganden eine geringere Nukleophilie aufweist, könnte in Bezug auf die Mechanismen in Abbildung 4.13 die Reaktionsgeschwindigkeit der zugrundeliegenden Insertion von **22** in die C-Cl-Bindung des Chloroforms über einen S<sub>N</sub>2-Mechanismus verglichen mit **23** verringert werden. Des Weiteren könnte die geringere Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von **22** mit CDCl<sub>3</sub> verglichen mit **23** aber auch auf einen dissoziativen Mechanismus hinweisen.

Während für **23** die Dissoziation eines DMSO-Liganden durch den starken *trans*-Einfluss des Phenylliganden begünstigt wird, ist dies für *trans*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] nicht der Fall, da sich hier die DMSO-Liganden in *trans*-Position zueinander befinden. Zusätzlich wird die Dissoziationsenthalpie der Pt-S-Bindung der DMSO-Liganden in **23** verglichen mit **22** aufgrund der Substitution eines Phenylliganden durch einen elektronegativen Chloridoliganden erhöht. Die σ-Akzeptoreigenschaften des Chloridoliganden führen infolge der Verringerung der Elektronendichte am Platinatom zu einer elektronischen Destabilisierung des Systems [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)]·(DMSO) verglichen mit [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)]·(DMSO), wodurch die Rekombination zu **22** begünstigt wird. Des Weiteren ist zu beachten, dass das Verhältnis von *trans*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] zu *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] nach 90 Minuten ca. 3:1 betrug. Die Dissoziation des DMSO-Liganden von *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] in *trans*-Position zum Phenylliganden wird lediglich durch den Effekt der Akzeptor-/Donor-Eigenschaften des Chloridoliganden beeinflusst. Daher sollte die Reaktion von *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] mit Chloroform über einen dissoziativen Mechanismus verglichen mit dem *trans*-Isomer bevorzugt stattfinden. Tatsächlich zeigen die Daten des NMR-Experiments jedoch, dass das Stoffmengenverhältnis von *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] und *trans*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] während der gesamten Reaktionszeit konstant blieb, was auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren hindeutet.

Um weitere Belege für einen dissoziativen Mechanismus zu erhalten, wurde darüber hinaus die Verbindung [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DTHO<sub>2</sub>)] (**51**, DTHO<sub>2</sub> = 1,2-Bis(methylsulfinyl)ethan, Synthese: Siehe Kapitel 6.1.3.1, Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.38, Tabellen 6.32, 6.64, 6.65) synthetisiert und untersucht. Der (DTHO<sub>2</sub>)-Ligand stellt das chelatisierende Analogon zu den beiden DMSO-Liganden von **23** dar. Hierdurch wird die Dissoziationsenthalpie beträchtlich erhöht. Infolgedessen sollte ein dissoziativer Mechanismus teilweise oder gänzlich verhindert werden, ohne die elektronischen Eigenschaften des Platin-Komplexes erheblich zu verändern. Leider konnte das Experiment zur Untersuchung der Reaktivität von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DTHO<sub>2</sub>)] nicht analog zu dem von **23** durchgeführt werden, da **51** nicht löslich in Chloroform ist. Generell weist diese Verbindung keine oder nur eine mäßige Löslichkeit in allen zur Verfügung stehenden organischen Lösungsmitteln auf. Letztendlich wurde entschieden das Experiment in einer Mischung aus DMSO-*d*<sub>6</sub> und Chloroform-*d* im Verhältnis 5:1 durchzuführen.



**Abbildung 4.14:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DTHO}_2)]$  (**51**) in einer Lösung aus  $\text{DMSO}-d_6$  und  $\text{CDCl}_3$  (5:1) a) bei Raumtemperatur und b) nach 20 Stunden bei 70 °C.

Abbildung 4.14 a) zeigt das Spektrum der Probe vor Beginn des Experiments bei Raumtemperatur. Dem Edukt sind die Signale bei  $\delta = 7,23$  ppm (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *ortho*), 6,87 ppm (m,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *para*), 6,73 ppm (m,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 2 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *para*), 3,16 (m, 2 H;  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2,98 (m, 2 H;  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2,60 (s, 12 H;  $\text{CH}_3$ ) zuzuordnen. Neben den Lösungsmittelsignalen von Chloroform ( $\delta = 8,10$  ppm) und DMSO ( $\delta = 2,50$  ppm) sind geringe Verunreinigungen durch Wasser ( $\delta = 3,28$  ppm) und einer unbekannten Verbindung ( $\delta = 3,65$  ppm) nachweisbar. Das Spektrum der Probe nach 20 Stunden bei 70 °C (Abbildung 4.14 b)) weist bezogen auf das Spektrum von Verbindung **51** keine wesentlichen Unterschiede auf. Allerdings war zu beobachten, dass auch in diesem Fall eine partielle Zersetzung des Edukts auftrat. Bei einer Zersetzung von **51** wäre die Freisetzung von Biphenyl und 1,2-Bis(methylsulfinyl)ethan begleitet von einer Trübung der Lösung aufgrund der Entstehung von elementarem Platin zu erwarten. Diese Vermutung kann anhand des Spektrums in Abbildung 4.14 b) nicht bestätigt werden. Stattdessen wurde die Freisetzung von Benzol ( $\delta = 7,31$  ppm) beobachtet. Eventuell wird bei der Zersetzung von **51** infolge der Dissoziation des  $\text{DTHO}_2$ -Liganden eine reaktive  $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Spezies gebildet, welche ähnlich wie  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{DMSO}]$  in der Lage ist unter Freisetzung von Benzol mit Chloroform zu reagieren. Im Widerspruch zu dieser These steht allerdings der fehlende Nachweis von 1,2-Bis(methylsulfinyl)ethan im Spektrum, welches in Abbildung 4.14 b) dargestellt ist. Nichtsdestotrotz konnte anhand dieses Experiments gezeigt werden, dass **51** nicht mit Chloroform zu

[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DTHO<sub>2</sub>)] reagiert. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme, dass die Reaktion von **23** mit Chloroform über einen dissoziativen Mechanismus erfolgt.

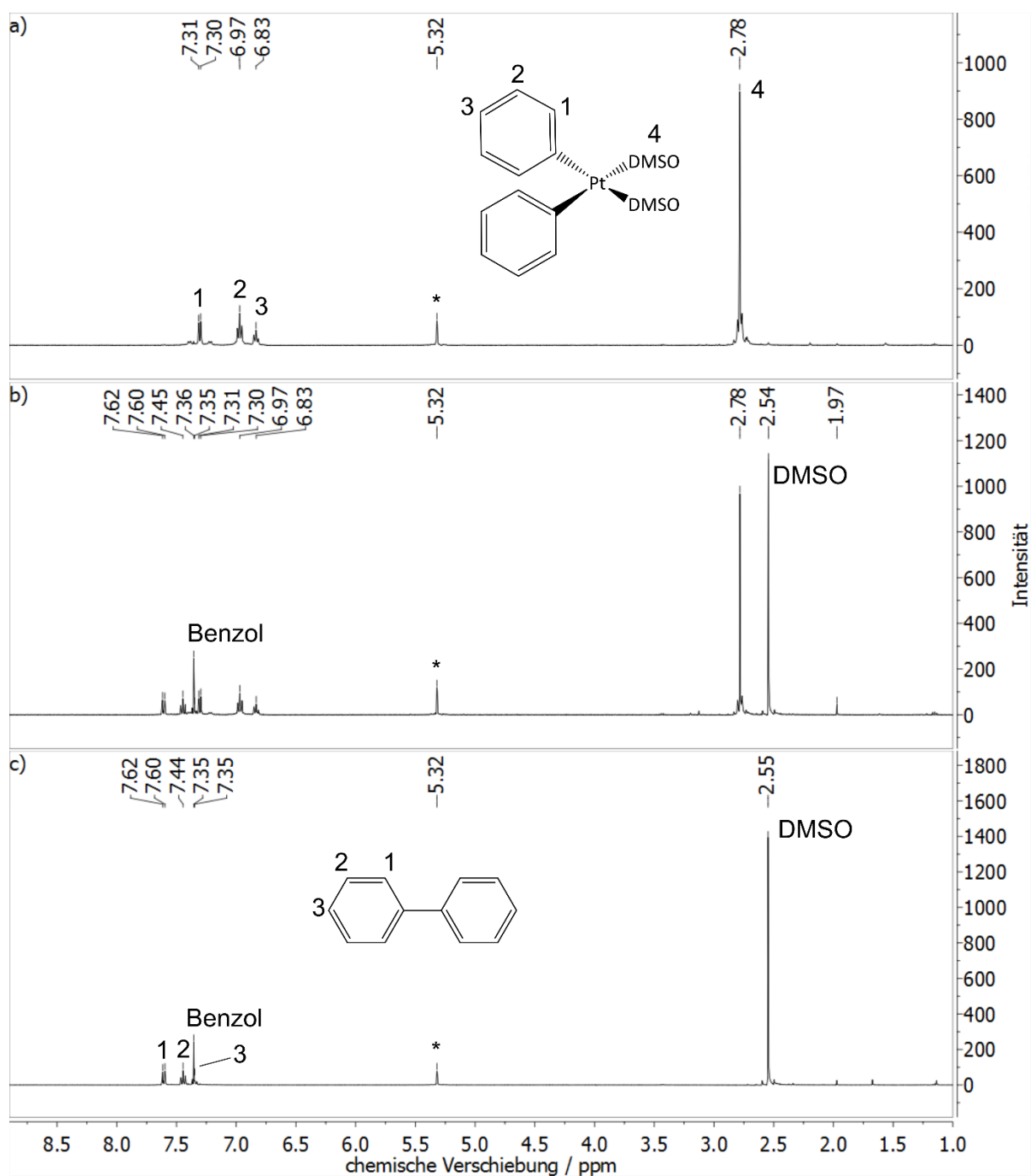
Die Umsetzung von **23** mit Chloroform zu **22** und **19** konnte anhand der Mechanismen aus Abbildung 4.13, welche auf einer initialen C-Cl-Bindungsspaltung des Chloroforms beruhen, nicht vollständig geklärt werden. Wie einleitend bereits erwähnt wurde, sind Komplexe des Typs [PtR<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (R = CH<sub>3</sub>, Cl) durchaus in der Lage die C-H-Bindungen inerte Moleküle zu spalten. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] aufgrund der dissoziativen Formierung von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)] im Stande ist die C-H-Bindungen von Pyridinarenen zu spalten.<sup>[282]</sup> Ein weiteres Beispiel stellt die Umwandlung von Methan zu Methylschwefelsäure mit [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SO<sub>3</sub>-Lösungen dar.<sup>[285]</sup> Aus diesem Grund sollte auch die Möglichkeit einer C-D-Spaltungsreaktion nicht außer Acht gelassen werden. Möglicherweise bildet **23** durch Dissoziation eines DMSO-Liganden die Spezies [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)], welche gegebenenfalls, ähnlich wie im Falle der von Dang *et al.* beobachteten Reaktion von [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] mit Methan, in der Lage sein könnte die C-D-Bindung von CDCl<sub>3</sub> zu spalten.<sup>[285]</sup> Allerdings berichten Stöhr *et al.*, dass die Reaktivität von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P-N)] (P-N = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) gegenüber der C-Cl-Bindung von Chloralkanen auf der Hemilabilität des (P-N)-Liganden beruht.<sup>[89]</sup> Dementsprechend könnte auch die oxidative Addition der C-Cl-Bindung von Chloroform mit **23** durch die Dissoziation eines DMSO-Liganden erst ermöglicht werden.

Letztendlich kann anhand der vorliegenden Ergebnisse der Mechanismus der Reaktion von **23** mit Chloroform nicht vollständig aufgeklärt werden. Die Entstehung von Benzaldehyd-*d* kann zumindest als starkes Indiz für eine C-Cl-Bindungsspaltung unter Bildung des Intermediats **A** (Abbildung 4.13) und anschließender reduktiver Eliminierung von Dichlormethylbenzol-*d* zu **22** gewertet werden. Jedoch reicht die ermittelte Stoffmengenkonzentration des Benzaldehyds nicht aus, um durch Protolyse von **23** mit HCl die Freisetzung einer derartigen Menge an Benzol zu erzeugen, wie sie anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Messungen nachgewiesen wurde. Des Weiteren lässt sich durch diesen Mechanismus nicht das Isotopenmuster des Benzols erklären, welches anhand von <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Messungen beobachtet wurde. Gegebenenfalls ermöglicht die Dissoziation eines DMSO-Liganden unter Bildung des hochreaktiven Komplexes [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)] die Spaltung der C-D-Bindung von CDCl<sub>3</sub>. In Kombination mit der bereits erwähnten Nebenreaktion, welche zur Freisetzung von Benzaldehyd führt, ließen sich die Ergebnisse schlüssig interpretieren. Das Isotopenmuster des Benzols könnte im Rahmen der Platin-katalysierten C-D-Aktivierung auf eine H/D-Austauschreaktion zurückzuführen sein. Eine Vielzahl ähnlicher Übergangsmetall-katalysierter H/D-Austauschreaktionen wurden bereits untersucht.<sup>[292]</sup> Übergangszustände wie sie im Falle einer C-H/D-Spaltungsreaktion über einen konzertierten Mechanismus auftreten (siehe S<sub>E</sub>2-Mechanismus in Abbildung 4.8), spielen hierbei häufig eine entscheidende Rolle.

### 4.3.2 Reaktion von *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**23**) mit Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>

Das Experiment zur Untersuchung der Reaktivität von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**23**) gegenüber Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> sollte klären, ob in diesem Fall eine ähnliche Reaktion wie im vorherigen Kapitel beobachtet werden kann.

Abbildung 4.15 a) zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Edukts ( $\delta$  = 7,31 ppm (d, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 70 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 4 H; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> *ortho*), 6,97 ppm (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 4 H; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> *meta*), 6,83 ppm (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 2 H; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> *para*), 2,78 ppm (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 15 Hz, 12 H; DMSO)) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\delta$  = 5,32 ppm) bei Raumtemperatur. Anschließend wurde die Proben temperatur auf 70 °C erhöht. Schon während der Aufheizphase war aufgrund der Entstehung von elementarem Platin, welches sich an der Gefäßwand absetzte, eine Zersetzung des Edukts zu beobachten. Diese Zersetzung kann auch anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Probe nach zwei Stunden bei 70 °C in Abbildung 4.15 b) aufgrund der Freisetzung von DMSO ( $\delta$  = 2,54 ppm) und Biphenyl ( $\delta$  = 7,62 ppm (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 4 H; *ortho*), 7,45 ppm (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 4 H, *meta*), 7,35 ppm (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 2 H, *para*)) nachvollzogen werden. Diese Zersetzung ist nach 24 Stunden komplett abgeschlossen. Das dazugehörige Spektrum ist in Abbildung 4.15 c) dargestellt. Dementsprechend zeigt [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> keine Reaktion, wie sie im Kapitel 4.3.1 mit Chloroform-*d* beschrieben wurde. Dennoch deutet das Signal bei  $\delta$  = 7,35 ppm ( $\delta$  = 7,36 ppm in Abbildung 4.15 b)) auf eine geringfügige Entwicklung von Benzol hin. Der Grund hierfür konnte nicht geklärt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass **23** gegenüber Chloroform verglichen mit Dichlormethan eine bessere Reaktivität aufweist, was im Widerspruch zu den Beobachtungen hinsichtlich der Reaktivität von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)] (**37**) gegenüber der oxidativen Addition von C-Cl-Bindungen von Halogenalkanen steht (siehe Kapitel 4.1). Kuyper *et al.* berichten ebenfalls, dass die Reaktivität von Bipyridinplatin(II)-Komplexen ([Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)]), bipy = Bipyridin) gegenüber der oxidativen Addition der C-Cl-Bindungen von Halogenalkanen in der Reihen CCl<sub>4</sub> → CHCl<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zunimmt.<sup>[80]</sup> Im Falle von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(*P-N*)] (*P-N* = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), dessen Reaktivität gegenüber den Chloralkanen CH<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub> (*n* = 0-3) primär auf der Hemilabilität des (*P-N*)-Liganden beruht, wurde von Stöhr *et al.* jedoch ein ähnliches Verhalten beobachtet.<sup>[89]</sup> Von den Autoren wurde dieses auf die unterschiedlichen Bindungsdissoziationsenthalpie der C-Cl-Bindungen der Chloralkane ( $\Delta H_{298K}(\text{CCl}_4\text{-Cl}) = 294 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{298K}(\text{CHCl}_2\text{-Cl}) = 331 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{298K}(\text{CH}_2\text{Cl-Cl}) = 346 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) zurückgeführt.<sup>[89,266]</sup>



**Abbildung 4.15:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DMSO})_2]$  (**23**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a) bei Raumtemperatur, b) nach 2 Stunden bei 70 °C und c) 24 Stunden bei 70 °C.

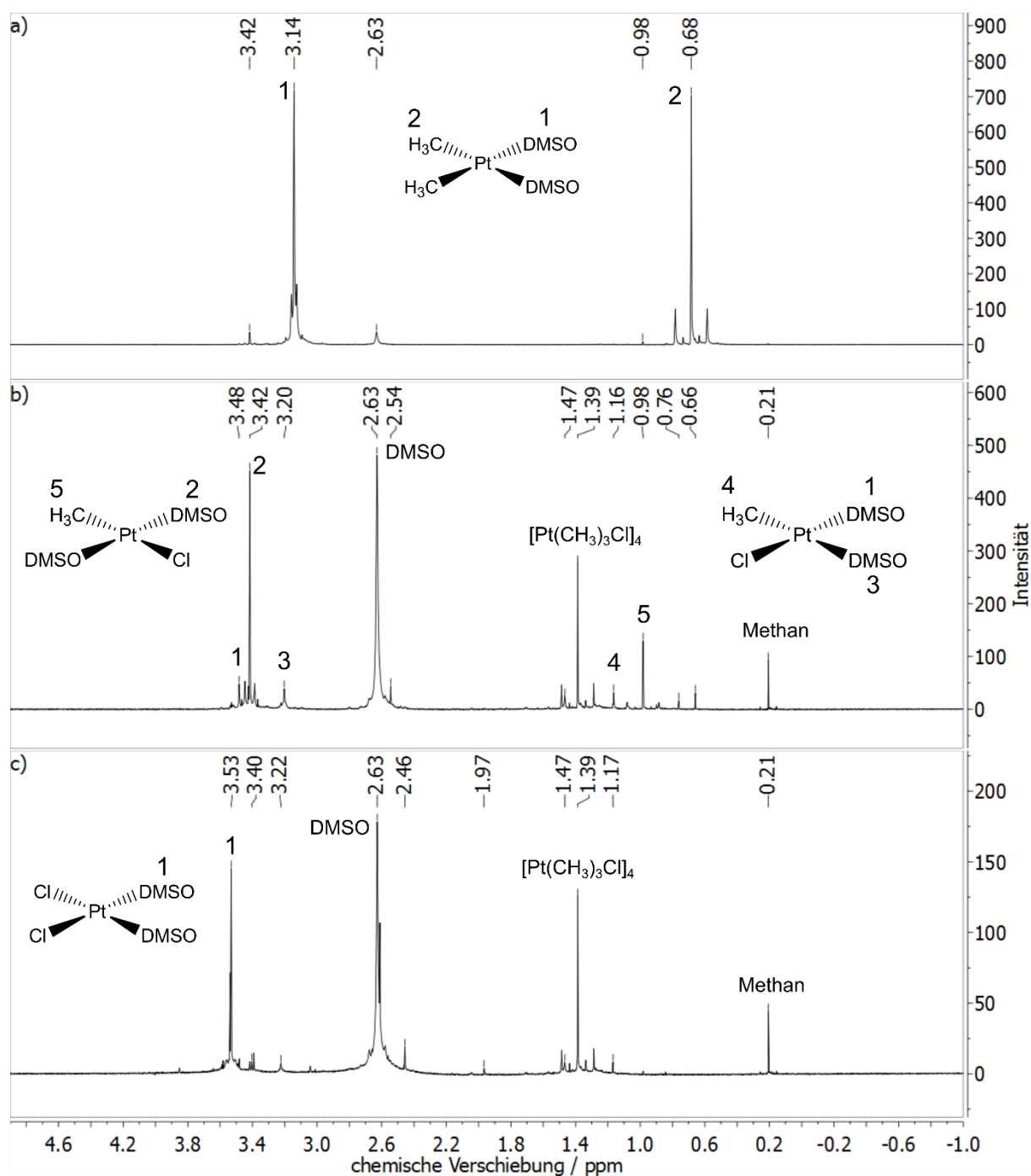


### 4.3.3 Reaktion von *cis*-[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**24**) mit Chloroform

Bisher konnte gezeigt werden, dass *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**23**) mit Chloroform unter relativ milden Reaktionsbedingungen zu [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] (**22**) und [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**19**) umgesetzt werden kann. Aus diesem Grund wurde auch die Reaktivität der verwandten Verbindung *cis*-[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**24**) gegenüber Chloroform untersucht. Die Gemeinsamkeit der Methyl- und Phenylliganden besteht hierbei in den ausgeprägten  $\sigma$ -Donoreigenschaften, welche in Analogie zu **23** auch in **24** die Dissoziation der DMSO-Liganden in *trans*-Position begünstigen könnte. Infolgedessen könnte gegebenenfalls auch diese Reaktion durch einen dissoziativen Mechanismus beschrieben werden. Im Gegensatz zu **23** können Pt(II)-Alkyl-Komplexe nach initialer Insertion in die C-Cl-Bindung von Chloralkanen und anschließende Carbeninsertion in die Pt(II)-Alkylbindung allerdings auch Pt(II)-Vinyl-Komplexe bilden, wie sie beispielsweise von Stöhr *et al.* isoliert wurden.<sup>[89]</sup> Daher wurde die Reaktion von *cis*-[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**24**) durchgeführt und analysiert, um eventuell einen Mechanismus basierend auf der C-Cl-Bindungsspaltung des Chloroforms zu verifizieren.

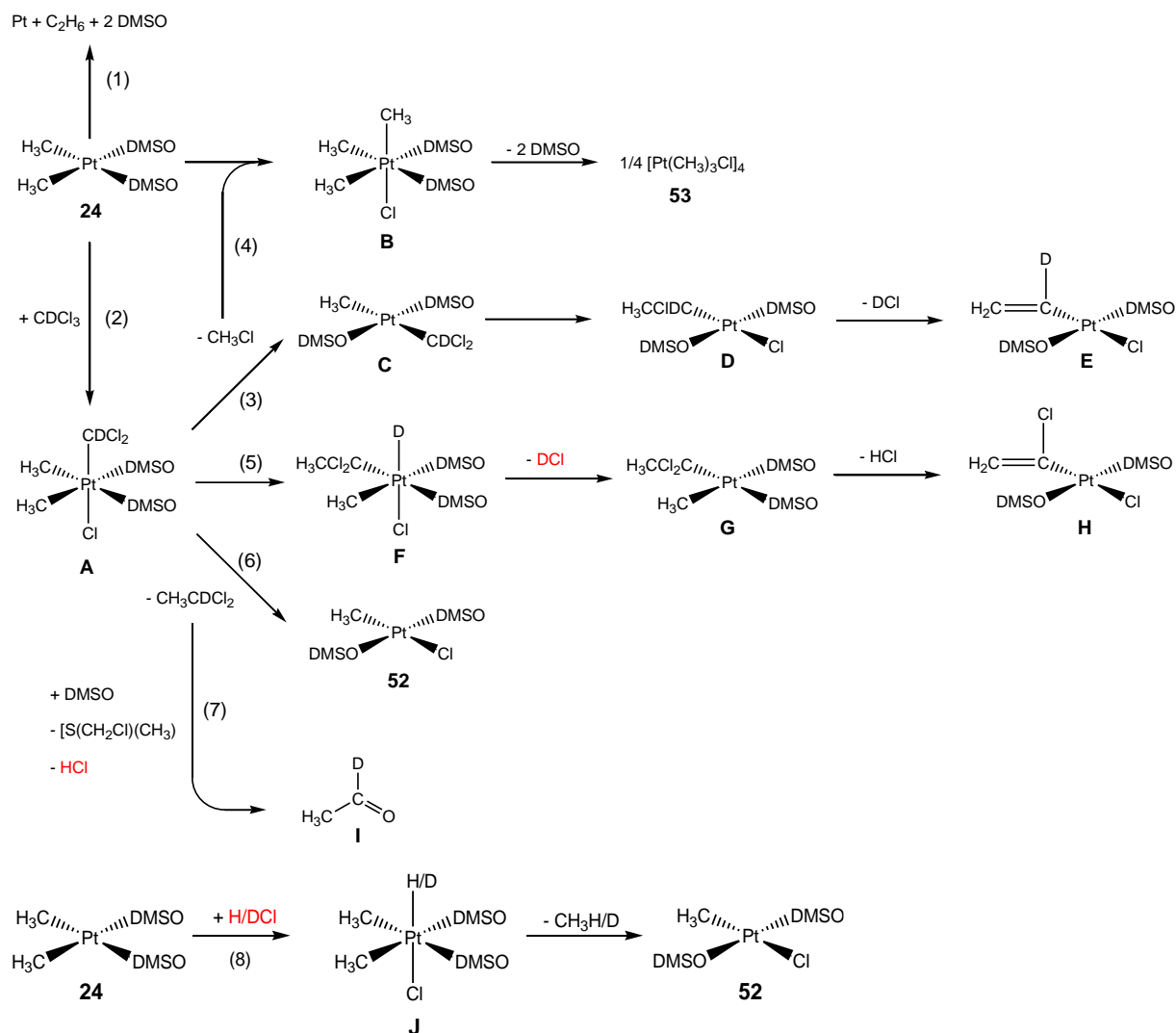
Abbildung 4.16 a) zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *cis*-[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] ( $\delta$  = 3,14 ppm (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 13 Hz, 12 H; DMSO), 0,68 ppm (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 79 Hz, 6 H; PtCH<sub>3</sub>)). Wie zu sehen ist, fand bereits bei Raumtemperatur in geringem Maße eine Reaktion mit CDCl<sub>3</sub> unter Freisetzung von DMSO ( $\delta$  = 2,63 ppm) zu *trans*-[Pt(CH<sub>3</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] (**46**,  $\delta$  = 3,42 ppm (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 24 Hz, 12 H; DMSO), 0,98 ppm (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 79 Hz, 6 H; PtCH<sub>3</sub>)) statt. Diese Umsetzung ist bereits nach einer Stunde bei einer Temperatur von 70 °C fast komplett abgeschlossen (Abbildung 4.16 b)). Neben dem *trans*-Isomer konnte zu diesem Zeitpunkt auch *cis*-[Pt(CH<sub>3</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] ( $\delta$  = 3,48 ppm (s, 6 H; DMSO), 3,20 (s, 6 H; DMSO), 1,16 ppm (s, 3 H; PtCH<sub>3</sub>)) nachgewiesen werden.<sup>[293,294]</sup> Laut Romeo *et al.* können die DMSO-Signale dieser Verbindung anhand der <sup>3</sup>J(Pt,H)-Kopplungskonstanten den entsprechenden Liganden zugeordnet werden.<sup>[293,295]</sup> Dementsprechend konnte das Signal bei  $\delta$  = 3,48 ppm aufgrund der Kopplungskonstante von <sup>3</sup>J(Pt,H) = 36 Hz dem DMSO-Liganden in *trans*-Position zum Chloridoliganden zugewiesen werden. Die Kopplungskonstante des DMSO-Liganden in *trans*-Position zum Methylgruppen beträgt aufgrund des starken *trans*-Einflusses des Methylgruppen lediglich <sup>3</sup>J(Pt,H) = 8 Hz, was die Zuordnung zum Singulett mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  = 3,20 ppm ermöglichte.<sup>[293]</sup>

Außerdem ist auch die Entwicklung von Methan ( $\delta$  = 0,21 ppm) zu beobachten. Ein weiteres Singulett taucht bei  $\delta$  = 1,39 ppm auf. Die chemische Verschiebung, als auch die Kopplungskonstante von 80 Hz deuten darauf hin, dass dieses Signal von einer Platin-gebundenen Methylgruppe verursacht wird. Die Wiederholung der Reaktion von **24** mit Chloroform in einem größeren Maßstab und anschließende Extraktion mit Diethylether und Kristallisation ermöglichte die Gewinnung dieser Verbindung in Reinform. Eine Charakterisierung (siehe Kapitel 6.1.3.1) inklusive einer Einkristallstrukturbestimmung (siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.39 und Tabellen 6.33, 6.66, 6.67) ergab, dass es sich hierbei um das Pt(IV)-Tetramer [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>4</sub> (**53**) handelte. Die Singuletts bei  $\delta$  = 2,54 ppm, 1,47 ppm und 0,76 ppm konnten bisher keiner Verbindung zugeordnet werden.



**Abbildung 4.16:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2]$  (**24**) in  $\text{CDCl}_3$  a) bei Raumtemperatur, b) nach einer Stunde bei 70 °C und c) 48 Stunden bei 70 °C.

Anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums nach 48 Stunden in Abbildung 4.16 c) lässt sich erkennen, dass im zweiten Schritt der Reaktion  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{DMSO})_2]$  mit  $\text{CDCl}_3$  zu *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$  ( $\delta = 3,53$  ppm (s,  $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 22$  Hz, 12 H)) umgesetzt wird. Diese Reaktion wird erneut durch die Freisetzung von Methan ( $\delta = 0,21$  ppm) begleitet. Abbildung 4.17 zeigt in Analogie zu Kapitel 4.3.1 mögliche Reaktionsmechanismen basierend auf der C-Cl-Bindungsspaltung von  $\text{CDCl}_3$  mit **24** zur Interpretation der NMR-Ergebnisse. Der Hauptunterschied dieser Reaktion verglichen mit der von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DMSO})_2]$  und Chloroform ist der fehlende Nachweis für eine direkte Zersetzung des Edukts (1) anhand der



**Abbildung 4.17:** Mechanismus für die Reaktion von **23** mit  $\text{CDCl}_3$  unter Berücksichtigung einer möglichen C-Cl-Bindungsspaltung und anschließender Carbeninsertion.

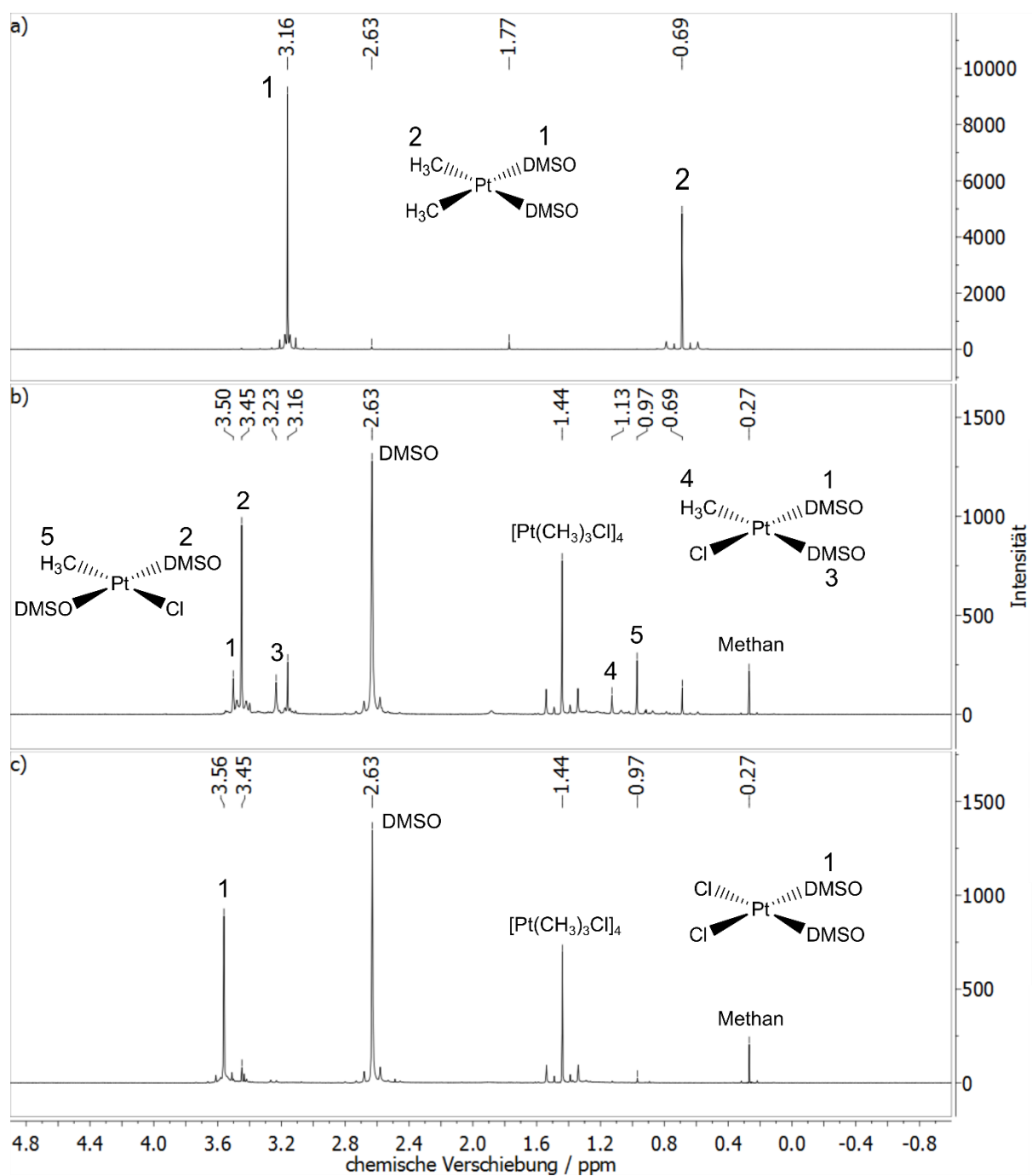
NMR-Spektren in Abbildung 4.16. Diese würde sich durch die Entstehung von elementarem Platin, DMSO und Ethan, welches durch reduktive Eliminierung der Methylgruppen entstehen sollte, bemerkbar machen. Während unter 4.3.1 eindeutig die Freisetzung von Biphenyl durch reduktive Eliminierung der Phenylliganden belegt werden konnte, ist der Nachweis von Ethan ( $\delta = 0,87$ ) anhand der Spektren in Abbildung 4.16 nicht möglich.<sup>[296]</sup> Stattdessen wird  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_4$  gebildet. Einen Hinweis, wie dieses Pt(IV)-Tetramer entstehen könnte, liefern die Beobachtungen von Appleton *et al.*<sup>[268]</sup> Diese untersuchten die Reaktion einer Lösung von **24** und Iodmethan in Benzol. Hierbei konnte nachgewiesen werden, dass bei erhöhter Temperatur **24** durch oxidative Addition des Iodmethans zu  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}(\text{DMSO})_2]$  reagiert, welches anschließend infolge der Dissoziation von DMSO das Pt(IV)-Tetramer  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_4$  bildet. Dementsprechend ist die Bildung von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_4$  vermutlich auf die Insertion von **24** in die C-Cl-Bindung von  $\text{CDCl}_3$  (1) zu begründen. Hierdurch entsteht das Intermediat **A**, welches durch anschließende reduktive Eliminierung Chlormethan (3) freisetzt. Dieses reagiert, den Beobachtungen von Appleton *et al.* entsprechend, durch oxidative Addition der C-Cl-Bindung mit dem Edukt **24** zum Pt(IV)-Intermediat **B**, welches durch Dissoziation der DMSO-Liganden das Pt(IV)-Tetramer **53** bildet. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass die Konzentration von

$[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_4$  nach Tilgung des Edukts nicht weiter ansteigt, was belegt, dass das Vorhandensein von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2]$  für die Bildung von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_4$  zwingend notwendig ist. Im Gegensatz zu Appleton *et al.* konnte jedoch das Intermediat  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}(\text{DMSO})_2]$  (**B**) nicht nachgewiesen werden. Zudem konnte auch die Freisetzung von Chlormethan nicht beobachtet werden. Durch Reaktion (3) müsste zudem der Dichlormethyl-Komplex **C** gebildet werden, welcher wiederum durch Insertion des Carbens  $:\text{CDCl}$  in die Pt(II)-Methyl-Bindung zu **D** reagiert, bzw. durch die nachfolgende Abspaltung von  $\text{DCl}$  den Pt(II)-Vinyl-Komplex **E** bilden könnte.<sup>[89,90]</sup> Allerdings konnte keines dieser Produkte nachgewiesen werden. Eventuell wird Chlormethan auch durch eine Zersetzungsreaktion von **52** gebildet. Der Reaktionspfad (5) berücksichtigt die Dichlorcarbeninsertion von **A**, wodurch die Platinhydridspezies **F** gebildet wird. Durch reduktive Eliminierung von  $\text{DCl}$  zu **G** und Abspaltung von  $\text{HCl}$  zur Chlorvinyl-Pt(II)-Spezies **H** ließe sich die Protolyse des Edukts unter Bildung von **52** und Methan erklären. Allerdings lässt sich dieser Reaktionspfad mit den Ergebnissen der durchgeführten  $^1\text{H}$ -,  $^2\text{H}$ - und  $^{13}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen nicht belegen. Anhand des Nachweises von Benzaldehyd konnte im Falle der Reaktion von **23** mit  $\text{CDCl}_3$  ein Nachweis für die oxidative Addition der C-Cl-Bindung erbracht werden. In Analogie hierzu wäre die Freisetzung von 1,1'-Dichlorethan durch reduktive Eliminierung von **A** (6) zu erwarten. Im Gegensatz zu Dichlormethylbenzol wäre eine Reaktion zum entsprechenden Aldehyd (7) laut Li *et al.* jedoch nicht denkbar. Anhand der vorliegenden Ergebnisse konnte die Freisetzung von 1,1'-Dichlorethan, bzw. etwaiger Folgeprodukte nicht bestätigt werden.

Aufgrund der ähnlichen  $\sigma$ -Donoreigenschaften der Methyl- im Vergleich zu den Phenylliganden und in Bezug auf die kinetischen Studien zu Verbindung **23**, liegt vermutlich auch dieser Reaktion ein dissoziativer Mechanismus zugrunde.<sup>[277,293]</sup> Entscheidend für die Reaktivität von **24** gegenüber Chloralkanen wäre demnach die Bildung des koordinativ ungesättigten  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})]$ -Komplexes. Dieser könnte womöglich auch in der Lage sein die C-D-Bindung von Chloroform zu spalten.

#### 4.3.4 Reaktion von *cis*-[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**24**) mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zur Analyse der Reaktivität von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**24**) gegenüber 1,1,2,2-Tetrachlorethan (Abbildung 4.18) zeigen, abgesehen von einem leichten Einfluss des Lösungsmittels auf die chemischen Verschiebungen der Signale, im Grunde dieselben Charakteristika, wie die entsprechenden Spektren im vorherigen Kapitel. Das zu Beginn der Reaktion (a) vorliegende Edukt [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] ( $\delta = 3,16$  ppm (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 13 Hz, 12 H; DMSO), 0,69 ppm (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 79 Hz, 6 H; PtCH<sub>3</sub>)) wird innerhalb von zwei Stunden nahezu vollständig zu *trans*-[Pt(CH<sub>3</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] ( $\delta = 3,45$  ppm (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 24 Hz, 12 H; DMSO), 0,97 ppm (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 79 Hz, 3 H; PtCH<sub>3</sub>) und *cis*-[Pt(CH<sub>3</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] ( $\delta = 3,50$  ppm (s, 6 H; DMSO), 3,23 ppm (s, 6 H; DMSO), 1,13 ppm (s, 3 H; PtCH<sub>3</sub>)) umgesetzt (Abbildung 4.18 b)). Das Stoffmengenverhältnis des *trans*- zum *cis*-Isomer beträgt ca. 2:1. Dieser erste Schritt der Reaktion wird erneut durch die Freisetzung von DMSO ( $\delta = 2,63$  ppm), Methan ( $\delta = 0,27$  ppm) und der Entstehung von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>4</sub> ( $\delta = 1,44$  ppm (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 80 Hz, 36 H; PtCH<sub>3</sub>)) begleitet. Nach weiteren 118 Stunden (Abbildung 4.18 c)) wurde [Pt(CH<sub>3</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] nahezu komplett zu [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] ( $\delta = 3,56$  ppm (s, 12 H, DMSO)) umgesetzt. All diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Reaktion von **24** mit Chloroform und 1,1,2,2-Tetrachloethan analog zu der in Kapitel 4.3.3 diskutierten Reaktion von **23** mit Chloroform abläuft. Diese Schlussfolgerung bestätigt die Annahme, dass es sich hierbei um ein geeignetes Modellsystem zur Identifikation der bisher unbekannten Reaktionsprodukte handeln könnte. In Analogie zu den in Abbildung 4.17 dargestellten Reaktionsmechanismen wäre die Entstehung mindestens einer deuterierten Pt-Chloralkyl- oder Platin-Vinyl-Spezies, bzw. die Freisetzung von 1,1',2-Trichlorpropan zu erwarten. Jedoch konnten durch <sup>2</sup>H-NMR-Experimente neben 1,1,2,2-Tetrachloethan-*d*<sub>2</sub> und Methan-*d* keine weiteren Deuteriumverbindungen identifiziert werden.

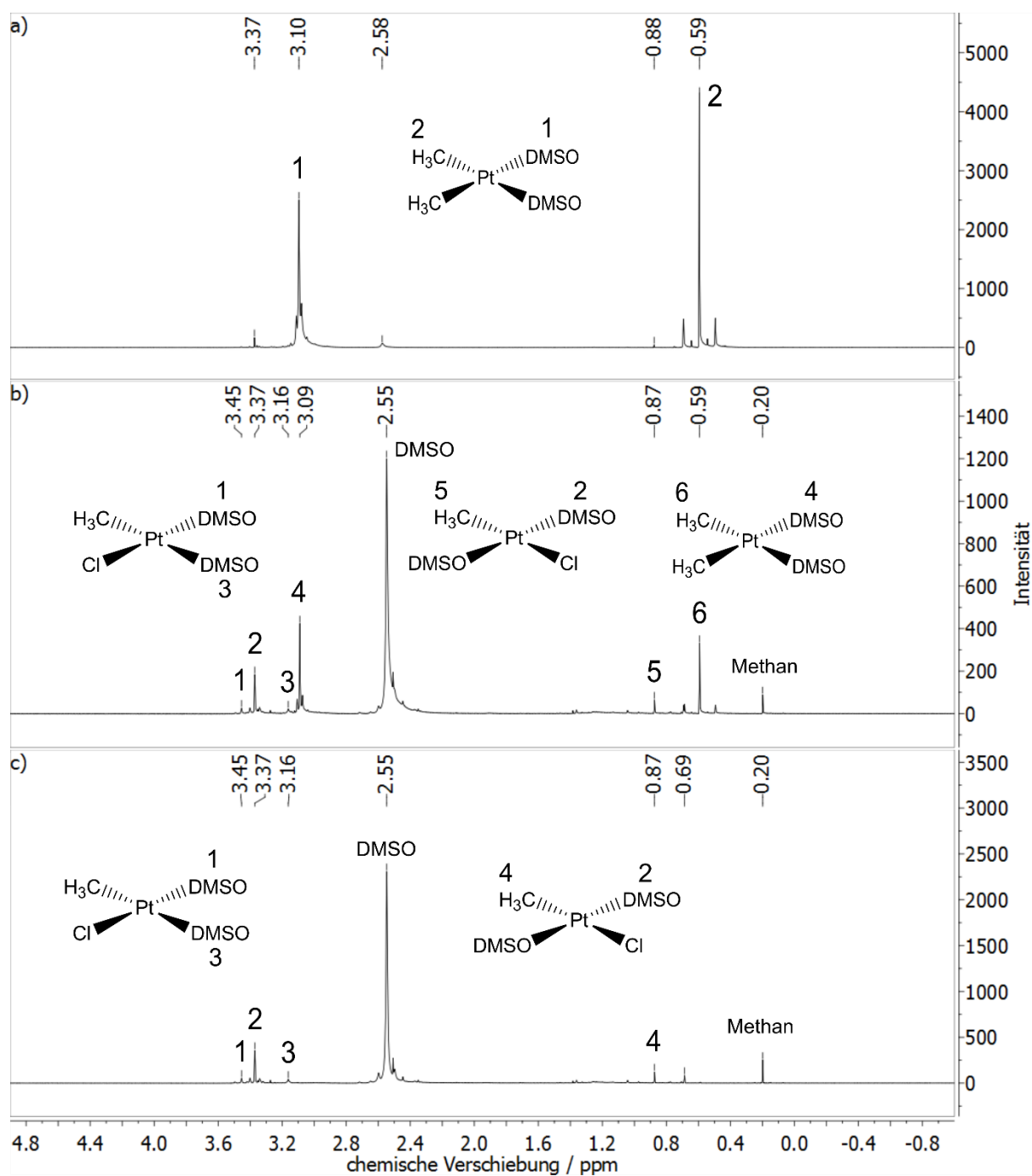


**Abbildung 4.18:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2]$  (24) in 1,1,2,2-Tetrachlorethan- $d_2$  a) bei Raumtemperatur, b) nach zwei Stunden bei 70 °C und c) 120 Stunden bei 70 °C.

### 4.3.5 Reaktion von *cis*-[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**24**) mit Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>

Abbildung 4.19 a) zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **24** ( $\delta = 3,10$  ppm (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 13 Hz, 12 H; DMSO), 0,59 ppm (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 80 Hz, 6 H; PtCH<sub>3</sub>)) in Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>. Neben dem Edukt ist zudem eine geringfügige Verunreinigung durch *trans*-[Pt(CH<sub>3</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] ( $\delta = 3,37$  ppm (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 24 Hz, 12 H; DMSO), 0,88 ppm (s, 3 H; PtCH<sub>3</sub>)) und DMSO ( $\delta = 2,58$  ppm) zu erkennen. Nachdem die Temperatur der Probe auf 70 °C erhöht wurde, war aufgrund der Entstehung von elementarem Platin eine partielle Zersetzung zu beobachten. Diese kann anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums nach drei Tagen bei 70 °C (Abbildung 4.19 b)) nachvollzogen werden. Die Zersetzung macht sich hierbei durch eine Freisetzung von DMSO bemerkbar. Nur ein minimaler Bruchteil des Edukts wird zu *trans*-[Pt(CH<sub>3</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] und *cis*-[Pt(CH<sub>3</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] ( $\delta = 3,45$  ppm (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 31 Hz, 6 H; DMSO), 3,16 ppm (s, 6 H; DMSO), 0,87 ppm (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 79 Hz, 3 H; PtCH<sub>3</sub>)) umgesetzt, was zur Freisetzung von Methan führt ( $\delta = 0,20$  ppm). Nach fünf Tagen ist das Edukt aufgrund der Zersetzung und der Reaktion zu [Pt(CH<sub>3</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>] beinahe vollständig abgebaut. Diese Ergebnisse zeigen, dass ähnlich wie unter 4.3.2 für [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**23**) beobachtet, auch dieser Komplex in Dichlormethan primär durch eine Zersetzung abgebaut wird. Nach der Schlussfolgerung von Stöhr *et al.* könnte die geringere Reaktivität von **24** gegenüber Dichlormethan verglichen mit Chloroform durch die entsprechenden Bindungsdissoziationsenthalpien ( $\Delta H_{298K}(\text{CHCl}_2\text{-Cl}) = 331 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{298K}(\text{CH}_2\text{Cl-Cl}) = 346 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) begründet werden.<sup>[89]</sup> Allerdings konnte gezeigt werden, dass die Reaktivität von **37** gegenüber Chloralkanen einen gegenläufigen Trend aufweist.

Zusammenfassend wurden in Kapitel 4.3 die Reaktionen von [PtR<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) gegenüber Chloralkanen detailliert untersucht. Nichtsdestotrotz konnten die Reaktionsmechanismen aufgrund deren Komplexität nicht vollständig aufgeklärt werden. Für die weitere Untersuchung der zugrundeliegenden Mechanismen sind zwingend weitere analytische Methoden, wie beispielsweise Massenspektroskopie, erforderlich, um weitere Intermediate, bzw. Produkte dieser Reaktionen zu identifizieren. In Bezug auf den in Abbildung 4.10 gezeigten Mechanismus konnten jedoch ergänzend zu den Arbeiten von Stöhr *et al.* die oxidativen Additionsreaktion von **23** und Chloroform mittels des Nachweises von Benzaldehyd, bzw. von **24** und Chlormethan durch die Isolation des Pt(IV)-Tetramers [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>4</sub> (**53**) nachgewiesen werden. Des Weiteren konnte bestätigt werden, dass den diskutierten Reaktionen dissoziative Mechanismen zugrunde liegen. Besonders vor dem Hintergrund der erfolgreichen Entwicklung eines Katalysatorsystems zur Umwandlung von Methan zu Methylschwefelsäure mit [PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SO<sub>3</sub>-Lösungen von Dang *et al.* ist die weitere Erforschung der Reaktionen von [PtR<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Cl) mit (Chlor-)Alkanen in Bezug auf die Übergangsmetall-katalysierte Aktivierung und Funktionalisierung von Alkanen von großer Bedeutung.<sup>[285]</sup> Gegebenenfalls bieten die dissoziativen Reaktionsmechanismen dieser Komplexe die Möglichkeit C-H-Bindungen von Alkanen bei relativ milden Reaktionsbedingungen zu spalten.



**Abbildung 4.19:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2]$  (24) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a) bei Raumtemperatur, b) nach drei Tagen bei 70 °C und c) 5 Tagen bei 70 °C.



---

## 5 Zusammenfassung

---

Im Rahmen dieser Dissertation wurden metallorganische Modellsysteme synthetisiert, welche eine systematische Untersuchung der Kontrollparameter der Aktivierung von Kohlenstoff-Wasserstoff- und Silizium-Wasserstoff-Bindungen durch nichtklassische C-H...Pt- und Si-H...Mn-Wechselwirkungen ermöglichten. Diese Komplexe wurden mittels Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen, sowie IR- und NMR-spektroskopischen Methoden eingehend untersucht.

### Hydrosilanmangan-Komplexe

Im Zusammenhang mit der Identifikation möglicher Parameter zur Charakterisierung nichtklassischer  $M\cdots H-Si$ -Wechselwirkungen wurden zunächst die Verbindungen  $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2(HSiX_t(C_6H_5)_2)]$  ( $X_t = H$  (**1**), F (**2**), Cl (**3**), Br (**4**), I (**5**)) und  $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2(HSiCl_n(C_6H_5)_{3-n})]$  ( $n = 2$  (**6**)) erfolgreich hergestellt und deren experimentelle Strukturparameter hinsichtlich eines modifizierten Dewar-Chatt-Duncanson-Modells (DCD-Modell) interpretiert, um den Einfluss der Variation der Silansubstituenten auf die Si-H-Bindungsaktivierung zu analysieren.

In Kombination mit den auf DFT-Rechnungen basierenden theoretischen Daten konnte der  $d(Mn-Si)$ -Abstand als zuverlässiger struktureller Parameter zur Analyse der Progression der oxidativen Addition der Hydrosilane identifiziert werden. Aufgrund dessen Relation zur  $Mn \rightarrow \sigma^*(H-Si-X_t)$ -Rückdonation, bewirkt die Substitution des Hydrosilans mit elektronegativen Liganden eine Verkürzung des  $d(Mn-Si)$ -Abstands. Dieser Trend konnte anhand der Reihen  $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2(HSiX_t(C_6H_5)_2)]$  ( $X_t = H$  (**1**), F (**2**)) durch die Fluorsubstitution des terminalen Wasserstoffatoms des Silanliganden in **1** und in  $[(\eta^5-CH_3C_5H_4)Mn(CO)_2(HSiCl_n(C_6H_5)_{3-n})]$  ( $n = 1$  (**3**), 2 (**6**), 3 (**7**)) mittels sukzessiver Substitution der Phenyl- durch Chloroliganden von **3** nachvollzogen werden. Der zugrundeliegende Effekt konnte stellvertretend an den Komplexen **1**, **3** und **7** durch DFT Rechnung auf Basis der Methode der Fragmentmolekülorbitale (FMOs) auf eine Polarisierung und Kontraktion des  $sp^x$ -hybridisierten Orbitalappens des  $\sigma^*(H-Si-X_t)$ -Orbitals durch den Einfluss der  $X_t$ -Substituenten auf den %Si-Charakter dieses Orbitals zurückgeführt werden. Diese Kontraktion und Polarisierung führt zu einer stärkeren  $Mn \rightarrow \sigma^*(H-Si-X_t)$ -Rückdonation und infolgedessen zu einer Verkürzung des  $d(Mn-Si)$ -Abstands. Der entsprechende Einfluss der Siliziumsubstituenten auf die Topologie der Elektronendichte wurde anhand der Analyse der theoretischen  $L(\mathbf{r}) = -\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -Karten anschaulich dargestellt. Die Progression der oxidativen Addition in der Reihe **1**  $\rightarrow$  **3**  $\rightarrow$  **7** konnte demnach mit der Erhöhung der bindenden Ladungskonzentration entlang der Mangan-Silizium-Bindung in Zusammenhang gebracht werden. Zudem weisen die Elektronendichtekarten von **1** und **3** keine Charakteristika einer Mn-Si-Bindung auf. Die weitere Chlorsubstitution führte jedoch zur Ausbildung eines bindungskritischen Punktes der Mn-Si-Bindung und eines ringkritischen Punktes innerhalb des (Mn,H,Si)-Fragments in Verbindung **7**. Des Weiteren verdeutlicht die Existenz der Si-H-Bindungspfade in den Elektronendichtekarten aller drei Verbindungen das Vorhandensein nichtklassischer Si-H-Wechselwirkungen. Infolgedessen konnte eine Kategorisierung von **1** und **3** zur Klasse der  $\sigma$ -Hydrosilanmangan-Komplexe mit koordinierenden  $\eta^2(Si-H)Mn$ -Einheiten erfolgen, während **7** der Klasse der asymmetrischen oxidativen Additionsprodukte zuzuordnen ist.

Aufgrund der sinkenden Elektronegativität des  $X_t$ -Substituenten in der Reihe **2** ( $X_t = F$ )  $\rightarrow$  **3** ( $X_t = Cl$ )  $\rightarrow$  **4** ( $X_t = Br$ )  $\rightarrow$  **5** ( $X_t = I$ ) wäre nach dem bisher angewandten Dewar-Chatt-Duncanson-Modell angesichts

der hierdurch induzierten Schwächung der  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation eine Regression der oxidativen Addition zu erwarten. Überraschenderweise zeigen jedoch sowohl die experimentellen, als auch die theoretischen strukturellen Daten beinahe keinen Einfluss der Variation der  $\text{X}_t$ -Substituenten auf die  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände innerhalb dieser Reihe, was auf ein vergleichbares Elektronenakzeptorverhalten der entsprechenden Hydrosilanliganden hindeutet. Diese Beobachtung konnte durch eine detaillierte NBO-Analyse der freien Hydrosilane auf die nahezu konstanten  $\%s(\text{Si})$ -Beiträge zur  $\text{sp}^x$ -Hybridisierung der NBOs der Si-H-Bindung zurückgeführt werden. Diese Betrachtung erlaubt indirekt auch die Analyse der  $\%s(\text{Si})$ -Beiträge zur  $\text{sp}^x$ -Hybridisierung der Orbitale der Mangan-Silizium-Bindungen, welche durch Insertion des Manganfragments in die Si-H-Bindungen der jeweiligen Hydrosilane zustande kommen. Demnach konnte gezeigt werden, dass sich anhand der theoretischen Betrachtung der  $\%s(\text{Si})$ -Beiträge zu den NBOs der Si-H-Bindung der freien Hydrosilane bereits der Trend bezüglich der Progression der oxidativen Addition in den entsprechenden Hydrosilanmangan-Komplexen **1-7** voraussagen lässt. Ein wichtiger Aspekt diesbezüglich ist die Erkenntnis, dass diese  $\%s(\text{Si})$ -Beiträge nicht nur von der Elektronegativität der  $\text{X}_t$ -Substituenten beeinflusst werden, wie es häufig im Rahmen der Bentschen Regel diskutiert wird, sondern auch von deren kovalenten Radien, bzw. dem Grad des diffusen Charakters der involvierten  $\text{X}_t$ -Atomorbitale. Die beinahe identischen  $\%s(\text{Si})$ -Beiträge zur  $\text{sp}^x$ -Hybridisierung der NBOs der Si-H-Bindungen der freien Hydrosilane und die daraus resultierenden nahezu identischen  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstände in der Reihe **2** ( $\text{X}_t = \text{F}$ )  $\rightarrow$  **3** ( $\text{X}_t = \text{Cl}$ )  $\rightarrow$  **4** ( $\text{X}_t = \text{Br}$ )  $\rightarrow$  **5** ( $\text{X}_t = \text{I}$ ) konnten durch die Ergebnisse der NBO-Analyse im Rahmen dieser Dissertation auf die sich nivellierenden Effekte sinkender Elektronegativität und größer werdender kovalenter Radien der  $\text{X}_t$ -Substituenten zurückgeführt werden.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Mn-H-Bindungen dieser Komplexe beinahe vollständig ausgebildet sind und der  $d(\text{Mn-H})$ -Abstand keinen zuverlässigen Parameter zur Einordnung dieser Verbindung entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition der Si-H-Bindungen der Hydrosilane an das Manganfragment darstellt. Infolge der starken Aufweitung der Si-H-Bindungen von **1-7** bleiben die  $d(\text{Si-H})$ -Abstände nahezu unbeeinträchtigt von der Art des Silanliganden, wodurch eine Aussage bezüglich der Bindungsverhältnisse des (Si,H,Mn)-Fragments ebenso unterbunden wird.

Im nächsten Schritt wurden die Verbindungen **1-7** durch IR-spektroskopische Methoden untersucht. Hierfür wurden zunächst die Komplexe **1-d** und **5-d** synthetisiert und sowohl im Festkörper, als auch in Tetrachlorethenlösungen charakterisiert. Durch den Vergleich der Spektren der Deuterium-markierten Proben mit denen von **1** und **5** über Differenzmethoden wurden die entsprechenden  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ - und  $\tilde{\nu}(\text{Mn-D})$ -Banden identifiziert. In Verbindung mit den theoretischen Daten der  $\tilde{\nu}(\text{Mn-H})$ -Frequenzen von **1-7** konnte gezeigt werden, dass diese keine Aussage über den Grad der oxidativen Addition des Hydrosilans zulassen und lediglich den Befund der strukturellen Analyse der  $d(\text{Mn-H})$ -Abstände bestätigen, wonach die Mn-H-Bindung in diesen Komplexen bereits vollständig ausgebildet ist.

Dahingegen kann die Position der Carbonylbanden in den IR-Spektren von **1-7** zur Sondierung der Bindungsverhältnisse des (Mn,H,Si)-Fragments herangezogen werden. Da die Bindungsordnung der Carbonylliganden in sensibler Art und Weise von der synergetischen Wechselwirkung durch  $L_n\text{Mn} \leftarrow \sigma(\text{CO})$ - und  $L_n\text{Mn} \leftarrow \pi(\text{CO})$ -Donation, bzw.  $L_n\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation beeinflusst wird, ist die Lage der Carbonylbanden im IR-Spektrum ein sensibler Parameter gegenüber den  $\pi$ -Donoreigenschaften des  $[L_n\text{M}]$ -Fragments. Bezüglich der Verbindungen **1-7** werden diese primär durch den Hydrosilanliganden kontrolliert. Daher erlaubt die Betrachtung der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen direkte Rückschlüsse auf die Stärke der  $\text{Mn} \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation. Somit konnte ein indirekter Zusammenhang zwischen den  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen der in Tetrachlorethanlösungen gemessenen Proben, bzw. den theoretischen Daten und den entsprechenden  $d(\text{Mn-Si})$ -Abständen nachgewiesen werden. Demnach verringern Lewis-azide Hydrosilanliganden die Elektronendichte am Manganatom. Infolge

der schlechteren  $\pi$ -Donorcharakteristik des  $[L_n\text{Mn}]$ -Fragments kommt es zu einer Blauverschiebung der Carbonylbanden, welche gleichbedeutend mit einer Progression der oxidativen Addition der Si-H-Bindung des Hydrosilans und damit auch mit einer Verringerung des  $d(\text{Mn-Si})$ -Abstands ist. Im Gegensatz hierzu ermöglichen die IR(ATR)-Spektren der kristallinen Proben aufgrund des erheblichen Einflusses von intermolekularen Wechselwirkungen auf die  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden nur eine eingeschränkte Interpretation.

Komplementiert wurden die bisherigen Ergebnisse durch eine detaillierte Analyse der NMR-spektroskopischen Parameter. Im Fokus standen hierbei zunächst die chemischen Verschiebungen der Protonen der  $(\text{Mn,H,Si})$ -Fragmente. Diese wurde neben der experimentellen Bestimmung durch  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente in Lösungen und an Festkörperproben auch durch DFT-Rechnungen ermittelt, was eine individuelle Betrachtung der diamagnetischen und paramagnetischen Beiträge zu den Abschirmungskonstanten ermöglichte. Die Protonen der  $(\text{Mn,H,Si})$ -Fragmente von **1-7** zeigen in den entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die für Übergangsmetallhydride typische Hochfeldverschiebung aufgrund signifikanter paramagnetischer Beiträge zur Abschirmungskonstante. In diesem Kontext konnte gezeigt werden, dass die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Protonen der  $(\text{Mn,H,Si})$ -Fragmente in der Reihe **3**  $\rightarrow$  **6**  $\rightarrow$  **7** durch die steigende Anzahl elektronegativer Chloroliganden am Siliziumatom eine diamagnetische Entschirmung und infolgedessen eine geringere Hochfeldverschiebung erfahren, welche mit dem Trend der chemischen Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Signale der freien Silane konform ist.

Wie schon die IR-spektroskopischen Studien zeigten, stellen die Carbonylliganden auch im Falle der NMR-Spektroskopie die ergiebigste Informationsquelle zur Sondierung der Bindungsverhältnisse der untersuchten Hydrosilanmangan-Komplexe dar. Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine indirekte lineare Korrelation der chemischen Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Carbonylliganden und der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen der Komplexe **1-6** in Lösung nachgewiesen. Die Ursache dieser Beobachtung konnte auf den simultanen Einfluss der Ligandensphäre auf die  $L_n\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation und auf die energetische Lücke zwischen dem HOMO und LUMO zurückgeführt werden. Beispielweise führt in  $[L_n\text{Mn}(\text{CO})]$ -Fragmenten eine Substitution von  $L$  mit einem im Vergleich zu  $L$  schwächeren Elektronenakzeptor zu einer stärkeren  $\text{Mn} \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ -Rückdonation und infolgedessen zu einer Blauverschiebung der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Bande. Im Gegenzug bewirkt die stärkere paramagnetische Abschirmung aufgrund der Verringerung des Energieunterschieds zwischen HOMO und LUMO eine Tieffeldverschiebung. Der Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung der  $^{13}\text{CO}$ -NMR-Signale und den IR-spektroskopisch zugänglichen  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen ermöglichte letztendlich auch eine Korrelation mit den  $d(\text{Mn-Si})$ -Abständen der Komplexe **1-6**. Folglich indiziert eine Tieffeldverschiebung der  $^{13}\text{CO}$ -NMR-Signale eine Progression der oxidativen Addition. Da die chemische Verschiebung jedoch eine ortsabhängige, tensorielle Größe ist, wird explizit darauf hingewiesen, dass diese Schlussfolgerung nur aufgrund der nahezu identischen Molekülgeometrien der betrachteten Verbindungen in Lösung möglich ist, da andernfalls der geometrische Einfluss auf die paramagnetische Abschirmung der Carbonylkohlenstoffe den linearen Zusammenhang zwischen den  $\delta(^{13}\text{CO})$ -Werten und den  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Frequenzen destruiert.

Im finalen Schritt der Untersuchung nichtklassischer Si-H-Wechselwirkungen der Komplexe **1-7** wurden deren  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten detailliert betrachtet. Wie bereits gezeigt werden konnte, ist bei der Interpretation der  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten hinsichtlich der Einordnung dieser Verbindungen entlang der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition der Si-H-Bindung der Hydrosilane die Berücksichtigung des Vorzeichens von entscheidender Bedeutung.<sup>[101,216]</sup> Ergänzend zum bereits durch ein  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Experiment bestimmten Vorzeichen der Spin-Spin-Kopplung von **1** ( $J(^{29}\text{Si},^1\text{H}) = -63 \text{ Hz}$ ) wurde im Rahmen dieser Dissertation mittels eines  $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -HMQC-Experiments (HMQC = Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence) zudem erfolgreich das Vorzeichen der  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von **2** ( $J(^{29}\text{Si},^1\text{H}) = -57 \text{ Hz}$ ) ermittelt.<sup>[101,216]</sup> Die Beträge der  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -

Kopplungskonstanten von **3-6** konnten durch  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen bestimmt werden. Für **7** wurden Literaturwerte herangezogen.<sup>[107]</sup> Mithilfe von DFT-Rechnungen konnten für die Komplexe **1-7** die negativen Vorzeichen der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten bestätigt werden. Des Weiteren erlaubte eine Partitionierung der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten nach Autschbach und Ziegler in positive und negative Fermikontaktbeiträge zur Spin-Spin-Kopplung durch Mischung besetzter und virtueller Orbitale eine detaillierte Analyse.<sup>[195,196]</sup> Die Ergebnisse zeigen, dass die Kopplungskonstanten von negativen  $J_{\sigma(\text{Si},\text{H})}(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Beiträgen dominiert werden, welche aus der Wechselwirkung des  $\sigma(\text{Si},\text{H})$ -Orbitals mit virtuellen Orbitalen resultieren. Daher indizieren die negativen  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten signifikante kovalente Si-H-Wechselwirkungen.

Diese Arbeit belegt somit, dass die Hydrosilanmangan-Komplexe **1-7** als Produkte einer unvollständigen oxidativen Addition der Si-H-Bindungen von Hydrosilanen an Übergangsmetall-Komplexe interpretiert werden können.

## Tantalocensilyldihydrid-Komplexe

In Analogie zur Untersuchung der nichtklassischen Wechselwirkungen dieser Verbindungen, sollten des Weiteren auch Tantalocensilyldihydrid-Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden, die dem Ende der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition zuzuordnen sind. Aus diesem Grund wurden die bislang unbekannten Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiX}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  ( $X_t = \text{H}$  (**9**),  $\text{F}$  (**10**),  $\text{Cl}$  (**11**)) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n})]$  ( $n = 2$  (**12**),  $3$  (**13**)) hergestellt und eingehend durch interdisziplinäre Studien analysiert.

Die entsprechenden Strukturmodelle auf Basis von Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen weisen eine charakteristische gewinkelte Anordnung der beiden  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Ringe in axialer Position auf, wie man sie im Falle sogenannter EBT-Komplexe (vom englischen *edge-bridged tetrahedral complexes*: Eckenverknüfte tetraedrische Komplexe) vorfindet.<sup>[297]</sup> Hierdurch werden die restlichen Liganden in die äquatoriale Ebene dirigiert. In den Verbindungen **9-11a** nimmt der Silylligand die zentrale Koordinationsstelle ein. Durch eine detaillierte Analyse der Strukturmodelle in Kombination mit einer NBO-Analyse der freien Hydrosilanliganden konnte gezeigt werden, dass die Ta-Si-Bindungen dieser Komplexe bereits vollständig ausgebildet sind. Des Weiteren ist anhand der Strukturmodelle ersichtlich, dass die Silylliganden nicht gänzlich die zentralen Positionen zwischen den H1- und H2-Hydridliganden einnehmen, sondern leicht versetzt koordinieren. Hieraus resultieren Unterschiede bezüglich der  $d(\text{Si-H1})$ - und  $d(\text{Si-H2})$ -Abstände, die jedoch nicht durch remanente Si-H1-Wechselwirkungen zustande kommen, sondern auf die asymmetrische Koordination des Silylliganden aufgrund der Minimierung sterischer Wechselwirkungen zwischen den Silylsubstituenten und den Wasserstoffatomen Cyclopentadienylringe zurückzuführen sind.

Die Strukturmodelle der Verbindungen **12b** und **13b** zeigen infolge des vergleichsweise geringen sterischen Anspruchs des Dichlorphenylsilyl- und der Trichlorsilylliganden eine Koordination in lateraler Position. Diese führt bezogen auf **9-11a** zu einer signifikanten Verringerung der  $d(\text{Ta-Si})$ -Abstände. **12b** und **13b** weisen sogar die kürzesten bisher in Übergangsmetall-Komplexen gemessenen  $d(\text{Ta-Si})$ -Abstände auf.

Die experimentellen und theoretischen IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b** belegten im Wesentlichen die im Zusammenhang mit der Charakterisierung der Hydrosilanmangan-Komplexe bereits erwähnten Befunde, dass die chemischen Verschiebungen der hydridischen Protonen und  $\tilde{\nu}(\text{M-H})$ -Frequenzen keine präzise Aussage über den Grad der oxidativen Addition der Si-H-Bindungen der Hydrosilane zulassen. Im Kontext der Analyse der

$J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b** wurden die Vorzeichen der Spin-Spin-Kopplung von **9a** ( $J(^{29}\text{Si},^1\text{H}) = 19 \text{ Hz}$ ) und **10a** ( $J(^{29}\text{Si},^1\text{H}) = 16 \text{ Hz}$ ) durch  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY- und  $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -HMQC-Experimente bestimmt. Die Beträge der  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von **11a**, **12b** und **13b** wurden anhand von  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen ermittelt. Durch eine DFT-Studie konnten die positiven Vorzeichen der  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von **9-11a**, **12b** und **13b** bestätigt werden, jedoch ließ die Partitionierung der Fermikontaktbeiträge zur Spin-Spin-Kopplung keine tiefergehende Analyse der  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Werte zu, da die  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten durch eine Vielzahl sehr geringer Beiträge zustande kommen. Nichtsdestotrotz konnte gezeigt werden, dass negative  $J_{\sigma(\text{Si,H})}(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Beiträge zu den  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten aufgrund der Wechselwirkung der  $\sigma(\text{Si,H})$ -Orbitalen mit virtuellen Orbitalen keine wesentliche Rolle spielen. Die positiven  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Werte der Komplexe **9-11a**, **12b** und **13b**, welche in der Größenordnung der  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten klassischer Silylhydride liegen, sind demnach als Indiz für eine bereits vollständig abgeschlossene oxidative Addition zu werten.

Die Erkenntnisse der strukturellen und NMR-spektroskopischen Studien an **9-11a**, **12b** und **13b** deuten allesamt darauf hin, dass diese Verbindungen den Endpunkt der Reaktionskoordinate der oxidativen Addition repräsentieren und als klassische Silylhydride zu kategorisieren sind. Diese Schlussfolgerung ist konform mit den Ergebnissen der theoretischen Studie von Fan und Lin, wonach die verwandten Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_n\text{H}_{3-n})]$  ( $n = 0\text{-}3$ ) ebenfalls klassische Tantalocensilyldihydride darstellen.<sup>[206]</sup> Der Einfluss von *Interligand Hypervalent Interactions*, wie er im Falle der verwandten Niobocenbissilylhydrid-Komplexe von Nikonov *et al.* postuliert wurde, konnte nicht bestätigt werden.<sup>[132,133,207,209,210,212,298]</sup> Allerdings lassen einige Hinweise darauf schließen, dass das Konzept der *Interligand Hypervalent Interactions* auf experimentellen Artefakten, wie fehlerhaften Strukturparametern oder inkorrekten Vorzeichenbestimmungen von  $J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten, zurückzuführen ist.<sup>[74,209,210,216]</sup> Vielmehr lassen sich die Bindungsverhältnisse der untersuchten Hydrosilanmangan- und Tantalocensilyldihydrid-Komplexe im Sinne eines vereinheitlichten Bindungskonzepts auf Basis des modifizierten Dewar-Chatt-Duncanson-Modells durch die Komponenten der  $M \leftarrow \sigma(\text{Si-H})$ -Donation und  $M \rightarrow \sigma^*(\text{H-Si-X}_t)$ -Rückdonation ( $M = \text{Mn, Ta}$ ) beschreiben.

## $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe

Neben den bisher betrachteten nichtklassischen Si-H-Wechselwirkungen stand im Rahmen dieser Dissertation vor allem die Synthese und Charakterisierung von  $\sigma$ -Komplexen mit  $\eta^1(\text{C-H})M$ -Einheiten hinsichtlich ihrer Relevanz bezüglich katalytischer Prozesse zur Aktivierung und Funktionalisierung von Alkanen im Fokus.<sup>[15,16,20,23]</sup> Auf Basis einer Literaturrecherche wurde als mögliches Modellsystem zur Untersuchung nichtklassischer  $\text{C-H}\cdots M$ -Wechselwirkungen der von Bruno *et al.* erstmals synthetisierte Trichlormethanplatin(II)-Komplex  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**28**,  $\text{btz} = 2,2'$ -Bi-5,6-dihydro-4*H*-1,3-thiazin) als mögliches Modellsystem identifiziert.<sup>[219]</sup> Tatsächlich konnte dieser Komplex nach der erfolgreichen Synthese aufgrund einer kombinierten IR-Spektroskopie- und Röntgenbeugungsstudie als  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplex klassifiziert werden. Als eindeutiges Kriterium für den Nachweis kovalenter  $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkungen diente hierbei die beträchtliche Rotverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande des Chloroformliganden von  $239 [355] \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zur  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H})$ -Bande von freiem Chloroform. Diese signalisiert eine signifikante Schwächung (Aktivierung) der C-H-Bindung der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Einheit und eine Vergrößerung des  $d(\text{C-H})$ -Abstands um  $0,034 [0,024] \text{ \AA}$  aufgrund der  $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ -Wechselwirkung.

Auf Basis des Modellsystems **28** wurde nun die Elektronendichte am Pt(II)-Zentrum durch systematische Substitution der Liganden variiert, um zu klären, ob die Charakteristik der  $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ -

Wechselwirkung durch die  $\text{Pt}(d_{z^2}) \leftarrow \sigma(\text{C-H})$ -Donation oder die  $\text{Pt}(d_{z^2}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation dominiert wird. Aus diesem Grund wurden erstmals die Komplexe  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)_2]$  (**29**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**30**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**31-d**),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})(\text{CHCl}_3)]$  (**44**) synthetisiert. Für all diese  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe konnten durch Röntgenbeugungsexperimente Strukturmodelle erstellt werden. Die umfangreichen strukturellen Ergebnisse in Kombination mit den IR(ATR)-spektroskopischen Daten, welche zur Berechnung der  $d(\text{C-H})$ -, bzw.  $d(\text{C-D})$ -Abstände herangezogen wurden, und den komplementären DFT-Studien erlaubten eine detaillierte Analyse der C-H $\cdots$ Pt- und C-D $\cdots$ Pt-Wechselwirkungen dieser Verbindungen. Zudem wurden auch die Deuterium-markierten Verbindungen  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**28-d**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)_2]$  (**29-d**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**30-d**) und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})(\text{CDCl}_3)]$  (**44-d**) synthetisiert und mittels IR-Spektroskopie untersucht. Durch diese Studien konnte im Rahmen dieser Dissertation eindeutig belegt werden, dass in den betrachteten Verbindungen eine Verringerung der Elektronendichte am Pt(II)-Zentrum durch Substitution mit elektronegativen Liganden mit einer Schwächung der kovalenten C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung einhergeht. Diese ließ sich durch eine synchrone Vergrößerung des  $d(\text{Pt}\cdots\text{CHCl}_3)$ -Abstands und Abnahme des  $d(\text{C-H})$ -Abstands der koordinierenden Chloroformmoleküle beobachten. Die geringere C-H-Aktivierung infolge der Verringerung der Elektronendichte am Pt(II)-Zentrum konnte auch mittels der Blauverschiebung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande des Chloroformliganden aufgrund der Halogensubstitution des Pt(II)-Fragments nachgewiesen werden. Die simultane Koordination von zwei Chloroformliganden bewirkt im Bis-trichlormethan-Pt(II)-Komplex  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)_2]$  (**29**) einen ähnlichen Effekt. Die umfangreichen Ergebnisse, welche mittels der kombinierten IR-Spektroskopie- und Röntgenbeugungsstudie erzielt wurden, erlaubten eine Interpretation der C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung der untersuchten  $\sigma$ -Trichlormethan-Pt(II)-Komplexe hinsichtlich des Dewar-Chartt-Duncanson-Modells. Somit konnte gezeigt werden, dass die C-H-Aktivierung primär auf die  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation zurückzuführen ist. Die gezielte Manipulation der C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung durch Substitution des Pt(II)-Fragments mit elektronegativen, bzw. elektronenschiebenden Liganden ermöglichte daher eine systematische Einflussnahme auf die Elektronendichte des Zentralatoms und folglich auch auf die  $\text{Pt} \rightarrow \sigma^*(\text{C-H})$ -Rückdonation und die C-H-Aktivierung. Somit ließ sich der Trend der Verringerung der C-H-Aktivierung infolge der Halogensubstitution des Pt(II)-Fragments erklären. Im Falle des Bistrichlormethan-Pt(II)-Komplex  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)_2]$  (**29**) führt hingegen die Konkurrenzsituation der beiden Chloroformliganden in Bezug auf die Elektronendichte am Pt(II)-Zentrum verglichen mit **28** in analoger Weise zu einer Schwächung der C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung und der C-H-Aktivierung.

Des Weiteren konnte neben dem  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplex  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**31-d**) auch die Verbindung  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]\cdot\text{CDCl}_3$  (**27-CDCl<sub>3</sub>**) synthetisiert werden, welche eine  $\text{C}^\delta\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^\delta$ -Brückenbindung zwischen dem Chloridoliganden des Pt(II)-Fragments und der C-D-Bindung des  $\text{CDCl}_3$ -Moleküls aufweist. Die kombinierten Studien zu diesen Verbindungen ermöglichten erstmals die Beobachtung dieser beiden Wechselwirkungsmodi im gleichen Modellsystem infolge der Ausbildung polymorpher Einkristalle. Damit gelang eine detaillierte Differenzierung der  $\text{C}^\delta\text{-D}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^\delta$ -Brückenbindung und der C-D $\cdots$ Pt-Wechselwirkung durch  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Koordination in  $\sigma$ -Trichlormethan komplexen auf Basis der experimentell zugänglichen Observablen. Des Weiteren belegen DFT-Rechnungen, dass die beiden Molekülgeometrien tatsächlich zwei lokale Minima der Potentialhyperfläche repräsentieren.

Ergänzend zu den Ergebnissen der IR- und Röntgenbeugungsstudien an Einkristallen wurden darüber hinaus Chloroformlösungen der Verbindungen  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**27**),  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')]$  (**35**),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**43**) IR-spektroskopisch untersucht, um auch in Lösung die Existenz von  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen mit den

Lösungsmittelmolekülen nachweisen und analysieren zu können. Hierdurch konnte die Bildung der entsprechenden  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**28**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**28-d**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**31-d**)  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**36-d**),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**38-d**) und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})(\text{CDCl}_3)]$  (**44-d**) in Lösung nachgewiesen werden. Die IR-spektroskopische Untersuchung von  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Wechselwirkungen in Chloroformlösungen untermauerte nicht nur die Ergebnisse der IR-Spektroskopie- und Röntgenbeugungsstudien an Einkristallen, sondern erlaubte darüber hinaus auch die Analyse von  $\sigma$ -Trichlormethan-Pt(II)-Komplexen, wie beispielsweise  $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**36-d**) und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$  (**38-d**), selbst wenn Kristallpackungseffekte die Isolation dieser Komplexe in kristalliner Form verhinderten. In Kombination stellen diese beiden Studien an Einkristallen und Lösungen eine der bisher detailliertesten, experimentell realisierten Analysen von  $\sigma$ -Komplexen mit  $\eta^1(\text{C-H})M$ -Einheiten dar.

Das letzte Kapitel dieser Dissertation widmete sich der Untersuchung von Reaktionen ausgewählter Pt(II)-Komplexe gegenüber Halogenkohlenwasserstoffen via NMR-Spektroskopie. In diesem Zusammenhang sollte überprüft werden, ob die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten  $\sigma$ -Trichlormethan-Pt(II)-Komplexe als Intermediate einer oxidativen Addition der C-H-Bindung von Chloroform aufgefasst werden können. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**) mit  $\text{CHCl}_3$  hauptsächlich unter oxidativer Addition der C-Cl-Bindung des Chloroformmoleküls zu  $trans\text{-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CHCl}_2)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**32**) reagiert. Jedoch wurde dabei auch unter Bildung von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**27**) Benzol freigesetzt, welche in Zusammenhang mit verschiedenen Reaktionsmechanismen diskutiert wurde. Eine entsprechende Reaktion mit  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  konnte nicht beobachtet werden.  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**37**) bildet mit  $\text{CDCl}_3$  ( $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $t = 20\text{ h}$ ),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $T = \text{RT}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ) und  $\text{CDBr}_3$  ( $T = \text{RT}$ ) die entsprechenden oxidativen Additionsprodukte  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CDCl}_2)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**40-d**),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CD}_2\text{Cl})\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**41-d**) und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CDBr}_2)\text{Br}(\text{btz-}N,N')]$  (**42-d**). Der Trend der Reaktivität der untersuchten Halogenalkane  $\text{CDBr}_3 > \text{CD}_2\text{Cl}_2 > \text{CDCl}_3$  konnte hinsichtlich der literaturbekannten oxidativen Additionsreaktionen von Pt(II)-Komplexen mit Halogenkohlenwasserstoffen und der Betrachtung der Dissoziationsenthalpien der entsprechenden C-X-Bindungen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) nachvollzogen werden.<sup>[76–98]</sup>

Die Reaktionen der Komplexe  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**43**),  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMEDA})]$  (**45**) und  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{EDA})]$  (**47**) mit  $\text{CDCl}_3$ , bzw.  $\text{CHCl}_3$  wurden ebenfalls untersucht. Bereits der Versuch der Rekrystallisation von **45** in Chloroform führte zur Bildung des oxidativen Additionsprodukts  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)\text{Cl}(\text{DMEDA})]$  (**46**). Dahingegen reagiert **43** ( $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $t = 21\text{ h}$ ) zu  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)\text{Cl}(\text{TMEDA})]$ . Die Ergebnisse zeigen, dass die C-Cl-Spaltung mit **45** gegenüber **43** bevorzugt stattfindet, was eventuell auf die Stabilisierung der  $\eta^1(\text{C-H})\text{Pt}$ -Koordination des Chloroformmoleküls im  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplex **44** aufgrund des elektronenschiebenden TMEDA-Liganden im Vergleich zum DMEDA-Liganden zurückzuführen ist.

In Kapitel 4.3 wurde in Form eines Ausblicks die Verbindungsklasse der Komplexe  $cis\text{-}[\text{Pt}(R)_2(\text{DMSO})_2]$  ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$  (**23**),  $\text{CH}_3$  (**24**),  $\text{DMSO} = \text{Dimethylsulfoxid}$ ) hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Chloralkanen untersucht. Beide Verbindungen zeigten keine signifikante Reaktivität gegenüber  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . In Chloroform- und 1,1',2,2'-Tetrachlorethanlösungen erfolgte jedoch eine mehrstufige Reaktion über die Intermediate  $[\text{Pt}(R)\text{Cl}(\text{DMSO})_2]$  ( $R = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$ ) zu  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$  (**19**) unter Freisetzung von Benzol, bzw. Methan. Diese Reaktionen wurden detailliert untersucht und bezüglich assoziativer und dissoziativer Mechanismen unter Einbezug der Spaltung von C-Cl-, C-H- und C-D-Bindungen ausführlich diskutiert. Die ausgeprägte Reaktivität von **23** und **24** gegenüber Chloroform und 1,1',2,2'-Tetrachlorethan konnte auf die Erzeugung koordinativ ungesättigter Pt(II)-Komplexe über dissoziative Reaktionsmechanismen zurückgeführt werden.

Zusammenfassend erlaubte die Synthese von insgesamt 22 bisher unbekannten metallorganischen Komplexen, und von weiteren literaturbekannten Verbindungen eine detaillierte Betrachtung verschiedener Substitutionsreihen. Die ausführliche Charakterisierung dieser Verbindungen mittels NMR- und IR-spektroskopischer Methoden, sowie die Generierung von 27 neuen Strukturmodellen basierend auf den Ergebnissen von Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen, ermöglichte in Verknüpfung mit den Daten der DFT-Rechnungen eine differenzierte Analyse von  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-,  $\sigma$ -Hydrosilanmangan,- und Tantalocensilyldihydrid-Komplexe hinsichtlich der Übergangsmetall-katalysierten Aktivierung von Kohlenstoff-Wasserstoff- und Silizium-Wasserstoffbindungen.



---

## 6 Experimentelle Methoden

---

### 6.1 Synthetische Methoden und Probencharakterisierung

Standard-NMR-Experimente wurden mit einem *Varian MercuryPlus*-Spektrometer (400 MHz) durchgeführt. Die Bestimmung des Vorzeichens von  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten erfolgte an einem *Avance II+ 500*-Spektrometer im NMR-Labor der Universität Tübingen. Die chemischen Verschiebungen der gemessenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale wurde anhand der Lösungsmittelpeaks relativ zu Tetramethylsilan (TMS) referenziert und werden in ppm angegeben. Die Signalmultiplizität wird wie folgt angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, p = Quintett, m = Multiplett, d + d = Dublett von Dubletts, d + t = Dublett von Triplets, t + t = Triplett von Triplets, d + d + p = Dublett von Dubletts von Quintetts, br = breites Signal. Die IR-Messungen wurde mit einem *Thermo Nexus FT-IR* durchgeführt. Die Elementaranalyse der Proben erfolgte mit einem *ELEMENTAR vario EL III* und die ICP-OES-Analysen mit einem *Varian-MPX Simultaneous ICP-OES*.

#### 6.1.1 Hydrosilanmangan-Komplexe

##### 6.1.1.1 Synthetische Methoden

Die Synthesen der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Hydrosilanmangan-Komplexe **1-7** wurden unter Standardschlenkbedingungen in Argonschutzatmosphäre durchgeführt. Die weitere Handhabung der Proben erfolgte in einer *MBraun*-Argonbox. Die zur Synthese verwendeten Lösungsmittel *n*-Hexan und THF wurden in einer *MB-SPS-800*-Aufbereitungsanlage von *Mbraun* getrocknet und entgast.<sup>[299]</sup> Dichlormethan wurde zunächst mit Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend von  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliert und über *Linde* Molekularsieben des Typs 4A gelagert. Die Silane wurden von *abcr GmbH* und  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$  von *Alfa Aesar* bezogen. (Methylcyclopentadienyl)-mangantricarbonyl, Diphenylsilan- $d_2$ , Brom und Iod wurden von *Sigma-Aldrich* bezogen. Für die photochemische Carbonylabstraktion wurde eine UV-Lampe des Typs *halolux LED-15 UV* der Firma *Streppel Glasfaser-Optik GmbH & Co. KG* mit einem Wellenlängenbereich von 370-392 nm und einem Intensitätsmaximum bei 382 nm verwendet.

##### $[(\eta^5\text{-(CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_2\text{(HSiH}_t\text{(C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**1**)

Zu einer Lösung von (Methylcyclopentadienyl)mangantricarbonyl (1.25 g, 0,91 ml, 6.73 mmol) in 50 ml *n*-Hexan wurde Diphenylsilan (1,06 g, 1,05 ml, 5,75 mmol) hinzugegeben. Die Reaktion wurde in einem Quarzglas Kolben mit Überdruckventil durchgeführt, um entstehendes Kohlenstoffmonoxid auszuleiten. Die klare, gelbe Lösung wurde zwei Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum abgezogen bis ein braunes Öl zurückblieb. Bei Zugabe von etwas *n*-Hexan zu dieser ölartigen Substanz fällt ein hellgelber Feststoff aus, welcher zweimal mit 2 ml kaltem *n*-Hexan gewaschen und anschließend zweimal in *n*-Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  rekristallisiert wurde. Es bildeten sich gelbbraune, blockförmige Kristalle. Ausbeute: 0,56 g (1,50 mmol, 27 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,66-7,32 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,26 (d,  $^3J(\text{HMnSiH}_t) = 4,7$  Hz,  $^1J(\text{Si},\text{H}_t) = |206|$  Hz, 1 H;  $\text{SiH}_t$ ), 4,43 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4,40 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2,01 (s, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -11,50 (d,  $^3J(\text{HMnSiH}_t) = 4,7$  Hz, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{THF}-d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,64-7,24 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,26 (d,  $^3J(\text{HMnSiH}_t) = 5,2$  Hz,  $^1J(\text{Si},\text{H}_t) = |204|$  Hz, 1 H;  $\text{SiH}_t$ ), 4,50 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 2$  Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4,45 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 2$  Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1,94 (s, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -11,46 (d,  $^3J(\text{HMnSiH}_t) = 4,8$  Hz,  $^2J(\text{HMnSi}) = |63|$  Hz, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 227,5 (CO), 140,6-127,8 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 101,9-83,3 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 13,3 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{THF}-d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 228,8 (CO), 141,9-128,7 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 103,3-84,4 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 13,5 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR (79 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 13,1 (d+d,  $^1J(\text{Si},\text{H}_t) = |207|$  Hz,  $^2J(\text{HMnSi}) = |63|$  Hz).

$^{29}\text{Si}$  NMR (79 MHz,  $\text{THF}-d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 13,9 (d+d+p,  $^1J(\text{Si},\text{H}_t) = |205|$  Hz,  $^2J(\text{HMnSi}) = |66|$  Hz,  $^3J(\text{SiCCH}) = 6,8$  Hz).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 1905, 1966  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1828  $\text{cm}^{-1}$  (Mn-H); 2063  $\text{cm}^{-1}$  (Si-H<sub>t</sub>).

IR (Transmission, Lösung in Tetrachlorethen):  $\tilde{\nu}$  = 1925, 1985  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1835  $\text{cm}^{-1}$  (Mn-H, breite Bande); 2063  $\text{cm}^{-1}$  (Si-H<sub>t</sub>).

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{MnO}_2\text{Si}$ : C 64,16, H 5,11; gemessen: C 62,06, H 4,82.

### **$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSiD}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (1-d<sub>2</sub>)**

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte analog zu **1** unter Verwendung von Diphenylsilan-*d*<sub>2</sub>.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 7,71-7,07 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3,89 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 2$  Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3,85 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 2$  Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1,55 (s,  $^1J(\text{H},\text{C}) = 128$  Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ ).

$^2\text{H}$  NMR (61 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 6,51 (s, 1 D;  $\text{SiD}_t$ ), -11,55 (s, 1 D;  $\text{MnDSi}$ ).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 1905, 1963  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1492  $\text{cm}^{-1}$  (Si-D<sub>t</sub>); 1336  $\text{cm}^{-1}$  (Mn-D, breite, überlagerte Bande).

IR (Transmission, Lösung in Tetrachlorethen):  $\tilde{\nu}$  = 1925, 1985  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1503  $\text{cm}^{-1}$  (Si-D<sub>t</sub>); 1334  $\text{cm}^{-1}$  (Mn-D).

### **$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (2)**

Eine Lösung von **1** (0,56 g, 1,50 mmol) in 10 ml Dichlormethan wurde mit  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$  (0,5 g, 1,50 mmol) versetzt. Bei der Zugabe kommt es zu einer Freisetzung von Bortrifluorid was zu einer Gasentwicklung führt. Nachdem diese zum Erliegen kam, wurde die Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum eingedunstet bis ein gelber Feststoff übrigblieb. Dieser wurde dreimal mit 4 ml kaltem *n*-Hexan gewaschen, um Verunreinigungen von Triphenylmethan zu beseitigen. Anschließend wurde eine gesättigte Lösung des Produkts in *n*-Hexan hergestellt. Bei -30 °C bildeten sich hellgelbe, nadelförmige Kristalle, welche zweimal mit 2 ml kaltem *n*-Hexan gewaschen wurden. Ausbeute: 0,16 g (0,41 mmol, 27 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,65-7,34 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,57 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 2$  Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4,50 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 2$  Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1,98 (s, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -12,10 (d,  $^3J(\text{HMnSiF}) = 7,3$  Hz, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, THF- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,63-7,28 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,67 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 2 Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4,58 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 2 Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1,98 (s, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -12,07 (d,  $^3J(\text{HMnSiF})$  = 8,3 Hz,  $^2J(\text{HMnSi})$  = |57| Hz, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,75-7,08 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,00 (s,  $^1J(\text{H,C})$  = 179 Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3,98 (s,  $^1J(\text{H,C})$  = 178 Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1,51 (s,  $^1J(\text{H,C})$  = 129 Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -12,02 (d,  $^3J(\text{HMnSiF})$  = 6,1 Hz,  $^2J(\text{HMnSi})$  = |57| Hz, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, THF- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 227,6 (CO), 144,1-128,6 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 104,5-84,4 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 13,6 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR (79 MHz, THF- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 57,7 (d+d,  $^2J(\text{HMnSi})$  = |57| Hz,  $^1J(\text{Si, F})$  = |338| Hz).

$^{19}\text{F}$  NMR (471 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = -131,78 (d,  $^3J(\text{HMnSiF})$  = 6,3 Hz,  $^1J(\text{Si, F})$  = |338| Hz).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 1898, 1990  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1822  $\text{cm}^{-1}$  (Mn-H).

IR (Transmission, Lösung in Tetrachlorethen):  $\tilde{\nu}$  = 1937, 1994  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{MnO}_2\text{SiF}$ : C 61,22, H 4,62; gemessen: C 61,72, H 3,88.

### **$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (3)**

Eine Lösung von (Methylcyclopentadienyl)mangantricarbonyl (1,00 g, 4,59 mmol) und Chlordiphenylsilan (1,00 g, 0,89 ml, 4,59 mmol) in 40 ml THF wurde für 2 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Die Lösung färbt sich unter UV-Bestrahlung aufgrund der Entstehung von  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]\cdot\text{THF}$  dunkelrot. Anschließend wurde die Lösung filtriert und im Vakuum eingengt, bis ein dunkelroter, öliges Rückstand zurückblieb. Bei Zugabe von *n*-Hexan (15 ml) fällt das Produkt in Form eines hellgelben Feststoffs aus. Durch Rekristallisation in *n*-Hexan bei -30 °C entstanden gelbe Kristalle. Ausbeute: 0,41 g (1,01 mmol, 22 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,70-7,34 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,60 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4,49 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1,98 (s, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -11,21 (s, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, THF- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,71-7,27 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,71 (t (verkappt),  $^3J(\text{H,H})$  = 2 Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4,56 (t (verkappt),  $^3J(\text{H,H})$  = 2 Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1,94 (s,  $^1J(\text{H,C})$  = 129 Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -11,17 (s,  $^2J(\text{HMnSi})$  = |48| Hz, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, THF- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 227,7 (CO), 144,0-128,5 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 105,4-85,6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 13,4 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR (79 MHz, THF- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 62,2 (d+t,  $^2J(\text{HMnSi})$  = |48| Hz).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 1915, 1933, 1976, 1988  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

IR (Transmission, Lösung in Tetrachlorethen):  $\tilde{\nu}$  = 1944, 1998  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{MnO}_2\text{SiCl}$ : C 58,76, H 4,44; gemessen: C 59,04, H 3,26.

### **$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (4)**

Zu einer mit Eiswasser gekühlte Lösung von **1** (0,54 g, 1,44 mmol) in 100 ml *n*-Hexan wurde tropfenweise eine ebenfalls mit Eiswasser gekühlte Lösung von elementarem Brom (0,25 g, 0,08 ml, 3,13 mmol) in 40 ml *n*-Hexan hinzugegeben. Bei der Zugabe fiel ein hellgelber Feststoff aus. Nachdem die gesamte Lösung überführt worden war, wurde in regelmäßigen Abständen eine Argonstrom durch

das Reaktionsgefäß geleitet, um den entstandenen Bromwasserstoff in ein mit Wasser gefülltes Becherglas abzuleiten. Die Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung im Vakuum auf etwa 20 ml eingengt und bei -78 °C gefiltert. Der Rückstand wurde zweimal mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Die dadurch entstandene Lösung wurde ebenfalls filtriert und die gesammelten Filtrate im Vakuum eingengt bis ein hellgelber Feststoff ausfiel. Anschließend wurde die Lösung nochmals filtriert. Bei -30 °C bildeten sich gelbe, blockförmige Kristalle. Ausbeute: 0,1 g (0,22 mmol, 15 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,72-7,34 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,63 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4,50 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1,98 (s, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -11,08 (s, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{THF}-d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,72-7,27 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,77 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 2 Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4,59 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 2 Hz, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1,96 (s,  $^1J(\text{H,C})$  = 129 Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -11,05 (s,  $^2J(\text{HMnSi})$  = |45| Hz, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{THF}-d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 227,8 (CO), 143,4-128,4 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 105,6-86,1 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 13,4 ( $\text{CH}_3$ ).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 1917, 1934, 1975, 1987  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

IR (Transmission, Lösung in Tetrachlorethen):  $\tilde{\nu}$  = 1946, 1999  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{MnO}_2\text{SiBr}$ : C 52,99, H 4,00; gemessen: C 53,46, H 2,75.

### **$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (5)**

Eine eiskalte Iodlösung (1,01 g, 7,96 mmol) in 150 ml *n*-Hexan wurde über einen Zeitraum von sechs Stunden zu einer mit einem Eisbad gekühlten Lösung von **1** (1,49 g, 3,98 mmol) in 200 ml *n*-Hexan zugetropft. Anschließend wurde die Lösung für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es fiel ein hellgelber Feststoff aus. Um das bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffiodid auszuleiten, wurde kontinuierlich ein schwacher Argonstrom durch das Reaktionsgefäß geleitet. Anschließend wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt und gefiltert. Der Rückstand wurde in 15 ml *n*-Hexan gelöst. Bei -30 °C entstanden hellgelbe Kristalle. Ausbeute: 1,35 g (2,70 mmol, 68 %).

NMR-Messungen in  $\text{THF}-d_8$  weisen auf eine Zersetzung der Probe hin. Diese war nach einer Stunde beinahe vollständig abgeschlossen. Da dieser Zeitraum keine zuverlässigen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Messungen zulässt, wurde **5** durch NMR-Messungen in Toluol- $d_8$  charakterisiert. Nichtsdestotrotz werden an dieser Stelle auch die  $^1\text{H}$ -Spektren der Probe in  $\text{THF}-d_8$  beschrieben, um die Diskussion der chemischen Verschiebungen in Kapitel 2.1.3.1 ohne die Berücksichtigung des Einflusses von Lösungsmittelshifts zu ermöglichen.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,84-7,03 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,00 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3,98 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1,45 (s, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -10,85 (s,  $^2J(\text{HMnSi})$  = |44| Hz, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{THF}-d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,65-7,21 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,73 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4,50 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1,88 (s, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -10,94 (s,  $^2J(\text{HMnSi})$  = |44| Hz, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 227,2 (CO), 141,6-127,6 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 104,1-85,5 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 12,6 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR (79 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 47,7 (d+t,  $^2J(\text{HMnSi})$  = |43| Hz).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 1928, 1985  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1810  $\text{cm}^{-1}$  (Mn-H).

IR (Transmission, Lösung in Tetrachlorethen):  $\tilde{\nu}$  = 1947, 1999  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1874  $\text{cm}^{-1}$  (Mn-H).

Elementaranalyse (%) für  $C_{20}H_{18}MnO_2Si$ : C 48,02, H 3,63; gemessen: C 48,34, H 2,80.

**$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{DSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  (5-d)**

Diese Verbindung wurde analog zu **5** unter Verwendung des Edukts **1-d<sub>2</sub>** synthetisiert.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,86-7,03 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3,98 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 3,97 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 1,44 (s,  $^1J(\text{H},\text{C})$  = 128 Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ ).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 1926, 1984  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1329  $\text{cm}^{-1}$  (Mn-D).

IR (Transmission, Lösung in Tetrachlorethen):  $\tilde{\nu}$  = 1946, 1998  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1335  $\text{cm}^{-1}$  (Mn-D).

**$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5))]$  (6)**

Zu (Methylcyclopentadienyl)mangantricarbonyl (1.00 g, 0,72 ml, 4,59 mmol) in 50 ml THF wurde Dichlorphenylsilan (0,82 g, 0,68 ml, 4,63 mmol) hinzugegeben. Die gelbliche Lösung wurde für 2,5 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Durch die Bestrahlung kam es zu einem Farbumschlag nach dunkelrot was auf die Entstehung von  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]\cdot\text{THF}$  zurückzuführen ist. In regelmäßigen Abständen wurde ein Argonstrom durch das Reaktionsgefäß geleitet, um das entstandene Kohlenstoffmonoxid abzuleiten. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung gefiltert und der weißliche Rückstand mit kleinen Mengen THF und *n*-Hexan gewaschen. Im Vakuum wurde das Filtrat eingedunstet, bis ein roter, öliges Rückstand übrigblieb. Zu diesem Rückstand wurden 15 ml *n*-Hexan hinzugegeben, woraufhin ein mikrokristalliner Feststoff ausfiel. Nachdem sich der Feststoff abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung abdekantiert und gefiltert. Bei -30 °C bildeten sich orangefarbene, plättchenförmige Kristalle.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,79-7,42 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,81 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4,78 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2,09 (s, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -10,43 (s, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, THF- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,78-7,37 (m, 10 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4,93 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4,85 (s, 2 H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 2,02 (s,  $^1J(\text{H},\text{C})$  = 129 Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), -10,40 (s,  $^2J(\text{HMnSi})$  = |50| Hz, 1 H;  $\text{MnHSi}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, THF- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 225,6 (CO), 144,3-128,6 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 106,3-86,3 ( $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 13,4 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{29}\text{Si}$  NMR (79 MHz, THF- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 72,3 (d+t,  $^2J(\text{HMnSi})$  = |49| Hz).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 1942, 2007  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

IR (Transmission, Lösung in Tetrachlorethen):  $\tilde{\nu}$  = 1953, 2008  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

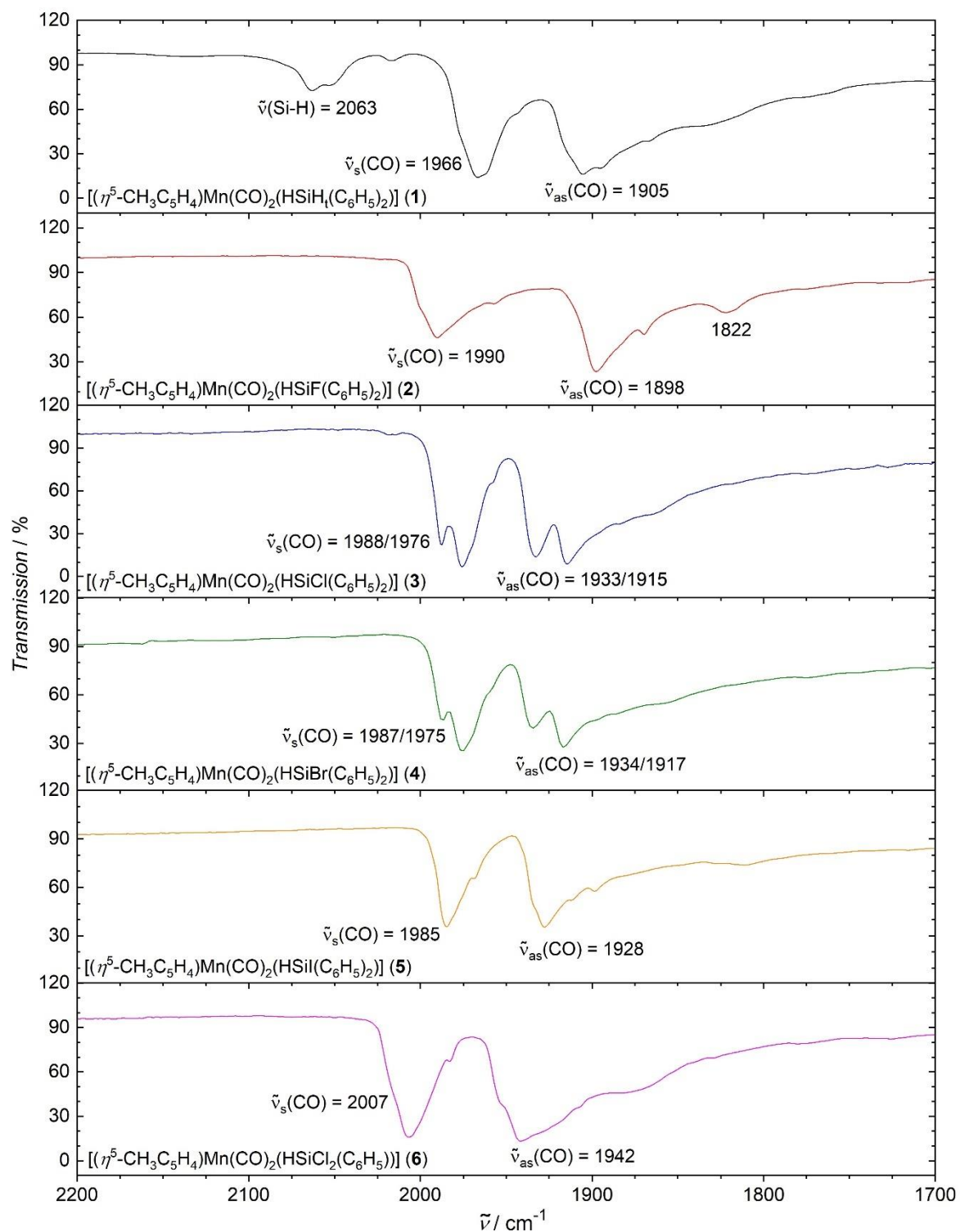
Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{MnO}_2\text{SiCl}_2$ : C 45,80, H 3,57; gemessen: C 46,20, H 3,23.

### 6.1.1.2 IR-Spektroskopische Charakterisierung

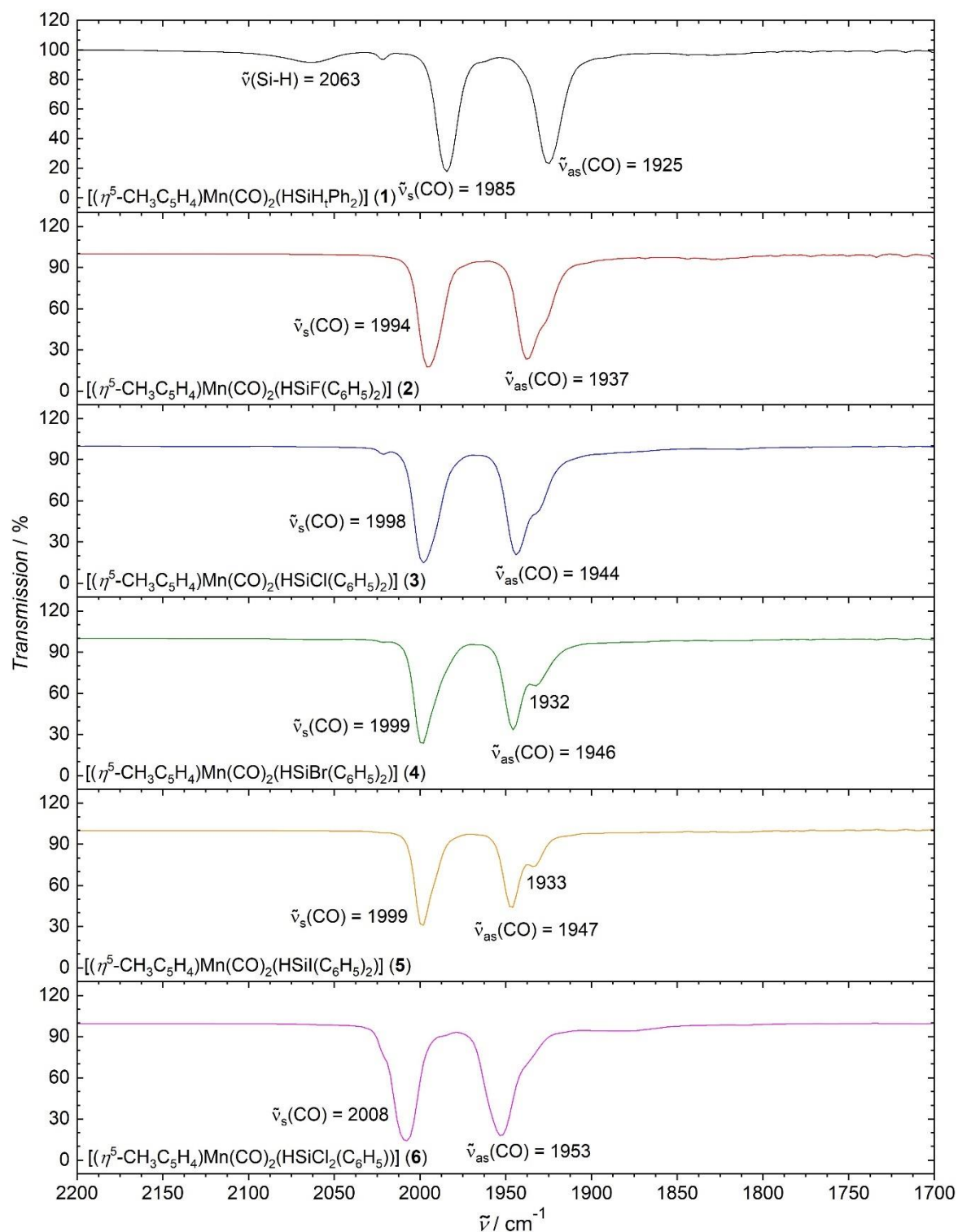
Die Verbindungen **1-6** wurden jeweils im Festkörper und in Lösung in Tetrachlorethen mit einem *Thermo Nexus FT-IR*-Spektrometer charakterisiert. Für die Messungen der kristallinen Proben wurde das Gerät zusätzlich mit einem *Specac Heated Golden Gate™ MKII ATR*-Aufbau ergänzt. Die Messungen der Proben in Lösung erfolgten mit einer *Specac Omni-cell* mit Natriumchloridfenstern und einem Probenraumdurchmesser von 0,025 mm. Nach einer Hintergrundaufnahme wurde zunächst ein Spektrum des Lösungsmittels aufgenommen. Anschließend wurde die Zelle mit einer Lösung der entsprechenden Verbindung mit einer Konzentration von ca. 0,1 mol/l in Tetrachlorethen befüllt und im Transmissions-Modus gemessen. Um ausschließlich die Absorption der Probe darzustellen, wurde das Spektrum des Lösungsmittels von dem der Proben subtrahiert. Die Abbildungen 6.1 und 6.2 zeigen die Spektren der Verbindungen **1-6** in einem Wellenzahlenbereich 2200-1700 cm<sup>-1</sup>.

Verbindung	1	2	3-a	3-b	4-a	4-b	5	6	7
$\lambda(\text{Mn-H})^a$	0,9432						0,9183		
$\lambda(\text{Mn-H})^b$	0,9469						0,9508		
$\lambda_s(\text{CO})^a$	0,9398	0,9472	0,9458	0,9401	0,9453	0,9396	0,9448	0,9489	
$\lambda_s(\text{CO})^b$	0,9489	0,9491	0,9505		0,9510		0,9515	0,9494	0,9501 <sup>c</sup>
$\lambda_{as}(\text{CO})^a$	0,9311	0,9227	0,9379	0,9292	0,9379	0,9297	0,9355	0,9364	
$\lambda_{as}(\text{CO})^b$	0,9409	0,9417	0,9432		0,9437		0,9447	0,9417	0,9447 <sup>c</sup>

**Tabelle 6.1:** Berechnete Skalierungsfaktoren zur Korrelation der durch DFT-Rechnungen ermittelten Wellenzahlen der harmonischen Schwingungen mit den experimentellen IR-Ergebnissen.<sup>a</sup> ATR-Messung an kristalliner Probe; <sup>b</sup> Transmissions-Messung in Lösung (Tetrachlorethen); <sup>c</sup> Ref [149]: Transmissions-Messung in Lösung (THF).



**Abbildung 6.1:** IR(ATR)-Spektren der Verbindungen **1-6** im Bereich der Carbonylbanden von 2200-1700  $\text{cm}^{-1}$ .



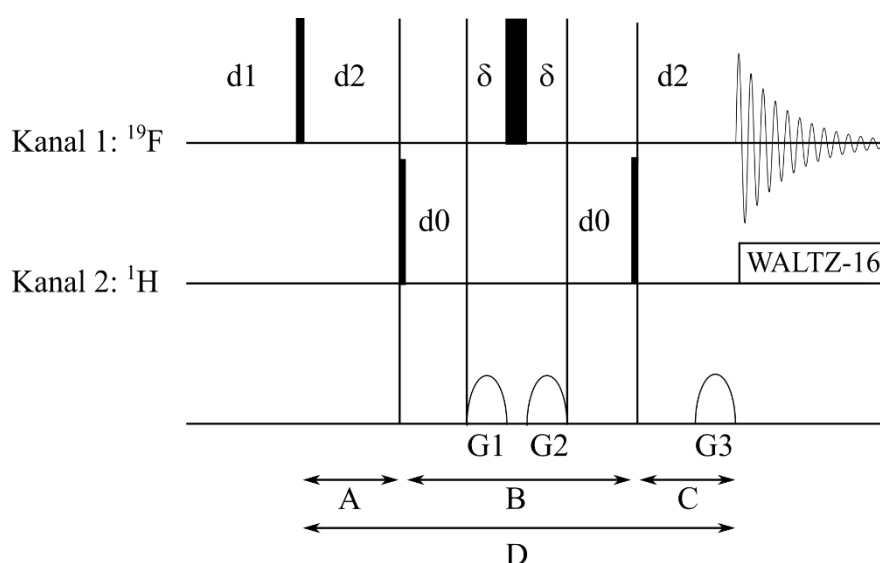
**Abbildung 6.2:** IR(Transmission)-Spektren der Verbindungen 1-6 in Tetrachlorethen im Bereich von 2200-1700  $\text{cm}^{-1}$ .



### 6.1.1.3 $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -HMQC-NMR-Experiment zur Bestimmung des Vorzeichens der $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$

Das  $^{19}\text{F}/^1\text{H}$ -HMQC-NMR-Experiment zur Bestimmung des Vorzeichens der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von  $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  (**2**) wurde von Prof. Dr. Klaus Eichele am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. Hierfür wurde eine gesättigte Lösung von **2** in 0,6 ml Toluol- $d_8$  hergestellt, filtriert und in ein J.-Young-NMR-Röhrchen überführt.

Die Messung erfolgte anhand der in Abbildung 6.3 gezeigten Pulssequenz bei Raumtemperatur.



**Abbildung 6.3** (in Anlehnung an Ref [191]): hmqcgpqffh-Pulssequenz.

Es wurden folgende Messparameter verwendet:

d0	3 $\mu\text{s}$
d1	1 s
d2	0,08196721 s
d12 (delay for power switching)	20 $\mu\text{s}$
d13 (short delay)	4 $\mu\text{s}$
d16 (delay for homospoil/gradient recovery)	200 $\mu\text{s}$
$\delta$	6 $\mu\text{s}$

#### Kanal f1

Kern	$^{19}\text{F}$
P1	50,75 $\mu\text{s}$

P2	101,50 $\mu$ s
Frequenz	470,5302588 MHz

**Kanal f2**

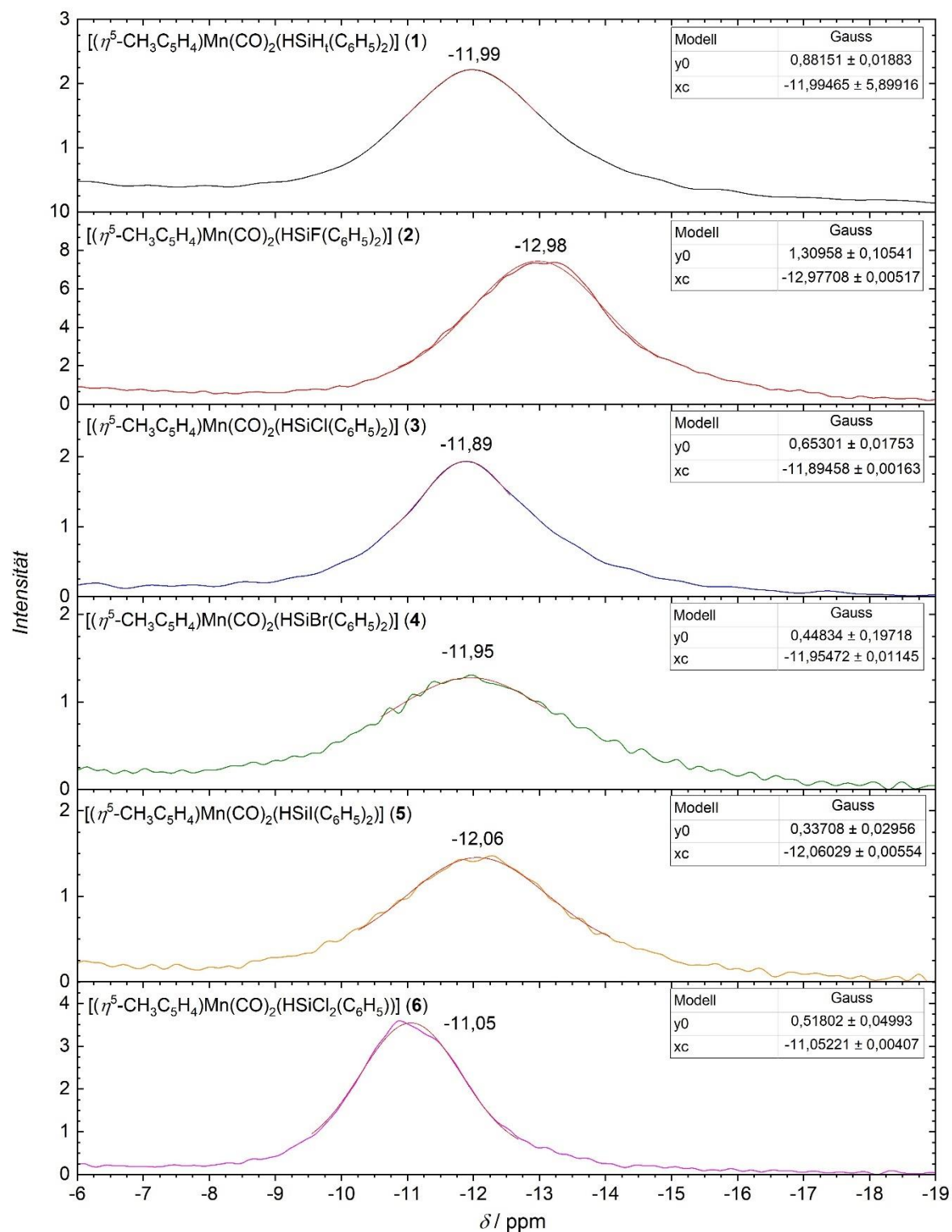
CPDPRG	waltz16
Kern	$^1\text{H}$
P3	12,50 $\mu$ sec
P4	80,00 $\mu$ sec
Frequenz	500,1239984 MHz

**Gradientkanal**

G1	25,00 %
G2	15,00 %
G3	52,50 %

**6.1.1.4  $^1\text{H}$ -Festkörper-NMR-Spektren von 1-6**

Die Proben der Verbindungen **1-6** wurden in einem Rotor mit einem Durchmesser von 1,3 mm mit einer *Bruker AVANCE III*-Konsole und einem 7 T-Magnet gemessen. Die Rotationsfrequenz betrug 30-40 kHz. Die 90°-Pulslänge betrug 1,5  $\mu$ s. Um vor der Anregung der Kernspins eine möglichst komplette Gleichgewichtsmagnetisierung zu gewährleisten, enthielt die Pulssequenz zwischen den acht Einzelmessungen Pausen von 240 Sekunden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im Bereich der verbrückenden Protonen sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Für die möglichst präzise Bestimmung der chemischen Verschiebung dieser Signale wurden die Spektren mit einer Gauss-Funktion gefittet.



**Abbildung 6.4:**  $^1\text{H}$ -Festkörper-NMR-Spektren der Verbindungen 1-6 im Bereich der Signale der verbrückenden Wasserstoffatome mit den entsprechenden Gauss-Fits zur Ermittlung der chemischen Verschiebung.

## 6.1.2 Tantalocensilylhydrid-Komplexe

### 6.1.2.1 Synthetische Methoden

Die Synthesen der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Tantalocensilylhydrid-Komplexe **8-13** wurden unter Standardschlenkbedingungen in Argonschutzatmosphäre durchgeführt. Die weitere Handhabung der Proben erfolgte in einer *MBraun*-Argonbox. Die zur Synthese verwendeten Lösungsmittel *n*-Hexan, Toluol und Diethylether wurden in einer *MB-SPS-800*-Aufbereitungsanlage von *Mbraun* getrocknet und entgast.<sup>[299]</sup> Dichlormethan wurde zunächst mit Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend von  $P_2O_5$  destilliert und über Linde Typ 4A Molekularsieben gelagert. Die Silane ( $H_2Si(C_6H_5)_2$ ,  $HSiCl(C_6H_5)_2$ ,  $HSiCl_2(C_6H_5)$ ,  $HSiCl_3$ , Tantalpentachlorid ( $[TaCl_5]$ ), Natriumbis(2-methoxyethoxy)aluminiumdihydrid ( $NaAlH_2(O(CH_2)_2OCH_3)_2$ , 0,7 g/g in Toluol) und 1,2-Dimethoxyethan (DME) wurden von *abcr GmbH* bezogen.  $[C(C_6H_5)_3][BF_4]$ ,  $[C(C_6H_5)_3][PF_6]$ , Cyclopentadienylnatrium ( $[Na(C_5H_5)]$ , 2-3 mol·l<sup>-1</sup> in THF) und Natriumsulfat ( $Na_2SO_4$ ) wurde von *Alfa Aesar GmbH & Co. KG* und Natriumborhydrid von *Sigma-Aldrich* bezogen. Cyclopentadienyltri-*n*-Butylstannan ( $[(C_5H_5)Sn(nBu)_3]$ ) wurde von *Gelest Inc.* bezogen. Natriumsulfat wurde vor dem Einsatz als Trockenmittel für 16 Stunden bei 140 °C und  $8 \cdot 10^{-2}$  mbar getrocknet und anschließend unter Schutzgas gelagert. Tantalpentachlorid wurde vor Gebrauch bei 90 °C und  $8 \cdot 10^{-2}$  mbar durch Sublimation aufgereinigt. Die Darstellung der Tantalocensilyl-Komplexe **9-12** erfolgte analog zur Syntheseroute von Curtis *et al.*<sup>[197]</sup>

#### $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ta(H)_3]$ (**8**)

Mit Tantalpentachlorid als Edukt wurden mehrere Ansätze verfolgt, um Tantalocentrihydrid herzustellen. Da die erfolgreiche Synthese dieser Verbindung erst die systematische Herstellung der Tantalocensilylhydrid-Komplexe ermöglicht und in der Literatur mehrere Syntheserouten publiziert wurden, wird an dieser Stelle detailliert über die durchgeführten Laborexperimente zur Synthese von **8**, inklusive der Fehlversuche, mit der Absicht berichtet, nachfolgenden Chemikern auf diesem Gebiet den Zugang zur Tantalocenhydridchemie zu erleichtern. Hierbei ist anzumerken, dass bereits 1988 eine Vergleichende Studie zur Herstellung von Tantalocentrihydrid publiziert wurde.<sup>[198]</sup> Diese wurde jedoch nie im Zusammenhang mit Tantalocenhydriden zitiert. International erschwerte womöglich der Gebrauch der russischen Sprache die Verbreitung der wissenschaftlichen Erkenntnisse. Nichtsdestotrotz stellte sich diese Veröffentlichung als äußerst hilfreich bei der Synthese von Tantalocentrihydrid heraus. Deshalb werden im Folgenden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit in Verknüpfung mit den Ergebnissen von Zvukova *et al.* dargelegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde drei Ansätze zur Synthese von **8** verfolgt:

- (i) Reaktion von Tantalpentachlorid mit Cyclopentadienylnatrium und Natriumborhydrid nach Green *et al.*<sup>[300]</sup>

Zu einer eisgekühlten Lösung von Cyclopentadienylnatrium (70-80 mmol) und Natriumborhydrid (1g, 26,4 mmol) in THF (25 ml) wurde langsam frisch sublimiertes Tantalpentachlorid (3,6 g, 10,0 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde für vier Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Laut Green *et al.* sollte man nun durch zweifache Sublimation des übriggebliebenen Feststoffs bei einer Temperatur von 120 °C und einem Druck von  $2,7 \cdot 10^{-2}$  mbar das Produkt in Form weißer Kristalle erhalten.<sup>[300]</sup> In diesem Fall blieb die Sublimation (120 °C;  $0,8 \cdot 10^{-2}$  mbar) jedoch erfolglos. Green *et al.* berichten von Ausbeuten von bis zu 60 % mit dieser Methode.

Die Autoren erwähnen allerdings auch, dass die Synthese aus unbekannten Gründen nicht immer funktionierte.<sup>[300]</sup> Mehrere Versuche von Zvukova *et al.* mit dieser Methode ergaben eine maximale Ausbeute von 5 %. Aufgrund der fehlenden Reproduzierbarkeit ist diese Synthese daher nicht zu empfehlen.

- (ii) Zweistufige Synthese durch Reduktion von Tantalpentachlorid mit Tributylcyclopentadienylstannan zur Herstellung des Zwischenprodukts  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaCl}_2]$  und anschließender Oxidation mit  $\text{NaAlH}_2(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)_2$  zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_3]$  nach Bunker *et al.*<sup>[301]</sup>

Zu einer Suspension von frisch sublimierten Tantalpentachlorid (5,27 g, 14,7 mmol) in Dichlormethan (210 ml) wurde tropfenweise  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Sn}(\text{n-Bu})_3]$  (16,16 g, 45,5 mmol) hinzugegeben. Die Suspension färbte sich währenddessen grün-braun. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur wurde die Suspension gefiltert. Zu dem Filtrat wurde Toluol (70 ml) hinzugegeben und das Volumen der Lösung im Vakuum auf etwa 90 ml reduziert. Bei -30 °C fällt ein dunkelgrüner mikrokristalliner Feststoff aus, welcher durch Filtration isoliert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Anschließend wurde das Filtrat auf ca. 30 ml eingengt und die Prozedur wiederholt. Insgesamt konnten 4,19 g dieses Feststoffs gewonnen werden. Dieser wurde bei 220 °C und  $0,8 \cdot 10^{-2}$  mbar durch Sublimation aufgereinigt. Die dunkelbraunen Kristalle wurden isoliert und der zurückbleibende Feststoff wurde zwei weitere Male sublimiert. Insgesamt konnten mit diesem Ansatz 1,03 g von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaCl}_2$  gewonnen werden (2,70 mmol, 18 %).

Bunker *et al.* konnten laut Literatur in diesem ersten Schritt der Synthese Ausbeuten von bis zu 87 % erzielen.<sup>[301]</sup> Laut Zvukova ist vor allem auffällig, dass durch die Verwendung von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Sn}(\text{n-Bu})_3]$  höherer Reinheit, welches mehrmals destilliert wurde, die Ausbeute sinkt.<sup>[198]</sup> Daher gehen die Autoren davon aus, dass Verunreinigungen in  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Sn}(\text{n-Bu})_3]$  maßgeblich an der Reduktion von Ta(V) zu Ta(IV) beteiligt sind. Aus diesem Grund ist auch bei dieser Synthese die notwendige Reproduzierbarkeit nicht gegeben. Allerdings führte die Verwendung von zwei Grammäquivalenten  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Sn}(\text{n-Bu})_3]$  und 0,3-1 Grammäquivalenten Cyclopentadienylnatrium zu einer durchschnittlichen Ausbeute von 51 % und einer maximalen Ausbeute von 71 %. Die Zugabe von Cyclopentadienylnatrium ist allerdings nur dann effektiv, falls diese vor der Zugabe von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Sn}(\text{n-Bu})_3]$  zur Suspension von Tantalpentachlorid in Dichlormethan erfolgt. Bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel war  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4]$  das einzige Produkt.<sup>[198]</sup>

Im nächsten Schritt wurde  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaCl}_2]$  weiter zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_3]$  umgesetzt. Hierzu wurde zu einer auf -30 °C gekühlten Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaCl}_2]$  (1,03 g, 2,07 mmol) in Toluol (14 ml) eine ebenfalls auf -30 °C gekühlte Lösung von  $\text{NaAlH}_2(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)_2$  (1,74 g, 8,61 mmol) in Toluol (14 ml) tropfenweise hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das überschüssige  $\text{NaAlH}_2(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)_2$  mit 0,7 ml Wasser hydrolysiert. Der dadurch entstandene Feststoff wurde durch Filtration von der Lösung getrennt und mit Toluol gewaschen. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und der übriggebliebene rötliche Feststoff (0,76 g) sublimiert (110 °C,  $0,8 \cdot 10^{-2}$  mbar). Es bildeten sich farblose Kristalle (0,58 g, 1,85 mmol, 68 % bezogen auf  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaCl}_2]$ , 12 % bezogen auf  $[\text{TaCl}_5]$ ).

Der zweite Schritt dieser Synthese ist sehr gut reproduzierbar. Laut Zvukova *et al.* werden mit Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel nur Ausbeuten von ca. 10 % erzielt.<sup>[198]</sup> Bei der Sublimation ist zu beachten, dass diese relativ rasch ablaufen sollte, da ab ca. vier Stunden nach Beginn der Sublimation die bräunliche Färbung der im reinen Zustand farblosen Kristalle auf eine Zersetzungsreaktion, bzw. eine Verunreinigung des Produkts hinweist.

- (iii) Einstufige Synthese durch Reaktion von Tantalpentachlorid mit Cyclopentadienylnatrium und  $\text{NaAlH}_2(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)_2$  nach Zvukova *et al.*<sup>[198]</sup>

Im Rahmen der Studie von unterschiedlichen Methoden zur Synthese von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3]$  wurde von Zvukova *et al.* eine alternative einstufige Syntheseroute entwickelt.<sup>[198]</sup>

Zu einer auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von  $\text{NaAlH}_2(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)_2$  (11,8 ml, 0,7g/g in Toluol, 42,33 mmol) in DME (55 ml) wurde Cyclopentadienylnatrium (4,25 g, 48,25 mmol) hinzugegeben. Nachdem sich eine homogene Lösung gebildet hatte, wurde langsam Tantalpentachlorid (5 g, 13,96 mmol) hinzugegeben. Während der Zugabe wurde kontinuierlich ein schwacher Argonstrom durch das Reaktionsgefäß geleitet, um das freiwerdende Gas abzuleiten. Die Lösung färbte sich bei der Zugabe tiefbraun und wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und Toluol (50 ml) hinzugegeben. Das überschüssige  $\text{NaAlH}_2(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3)_2$  wurde durch die tropfenweise Zugabe von Wasser (8,38 ml) bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  hydrolysiert. Der Niederschlag wurde durch Filtration von der Lösung getrennt und mit 15 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde daraufhin zur Trocknung durch eine Säule mit Natriumsulfat geleitet. Anschließend wurde im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Es blieb ein beigefarbener Feststoff zurück, welcher fünfmal mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Durch Sublimation ( $110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,8 \cdot 10^{-2}$  mbar) konnten farblose Kristalle des Produkts (0,79 g, 2,51 mmol, 18 %) gewonnen werden.

Diese Synthese weist eine gute Reproduzierbarkeit auf, ist verglichen mit der Methode von Bunker *et al.* mit wesentlich weniger Arbeitsaufwand bei höherer Ausbeute verbunden und stellt damit aufgrund der vorliegenden Ergebnisse die bevorzugte Methode zur Herstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3]$  dar.<sup>[301]</sup> Kristalle von ausreichender Qualität für Röntgenbeugungsexperimente konnten durch Rekristallisation in DME gezüchtet werden.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 4,73$  (s,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 178$  Hz, 10 H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $-1,77$  (t,  $^2J(\text{H},\text{H}) = 9,3$  Hz, 1 H;  $\text{TaH}$ ),  $-3,14$  (d,  $^2J(\text{H},\text{H}) = 9,3$  Hz, 2 H;  $\text{TaH}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, THF- $d_8$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 84,97$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Ta}$ : C 38,23, H 4,17; gemessen: C 38,34, H 3,33.

### **$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (9a)**

Eine Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3]$  (**8**, 0,38 g, 1,21 mmol) und Diphenylsilane (0,46 ml, 2,48 mmol) in Toluol (15 ml) wurde für 18 Stunden bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Die farblose Lösung färbte sich während dieser Zeit orange-gelb. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es blieb ein dunkelbraunes Öl übrig, welches mit *n*-Hexan vermischt wurde. Bei starkem Rühren des Gemischs fällt ein weißgrauer Feststoff aus, welcher durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet wurde. Durch das Abkühlen einer gesättigten Diethyletherlösung auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  bildeten sich farblose Kristalle (0,30 g, 6,04 mmol, 50 %).

Das Strukturmodell von **8**, welches durch die Auswertung der Daten eines hochauflösenden Röntgenbeugungsexperiments erstellt wurde, zeigt bei Verwendung von Diphenylsilan mit einer Reinheit von 97 % eine Fehlbesetzung des terminalen Wasserstoffs am Silylliganden durch Chlor von ca. 3 %. Der Grund hierfür ist die durch die Herstellung von kommerziell erhältlichen Diphenylsilan bedingte Verunreinigung durch Chlordiphenylsilan, welches bei der unvollständigen Hydrierung von Dichlordiphenylsilan entsteht. Daher ist bei dieser Synthese darauf zu achten, möglichst reines

Diphenylsilan zu verwenden. Für alle weiteren Synthesen wurde Diphenylsilan mit einer Reinheit > 99 % eingesetzt.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,88 (d+d,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 157 Hz,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7,9 Hz,  $^4J(\text{H},\text{H})$  = 1,4 Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *ortho*), 7,26 (t,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 157 Hz,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7,9 Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *meta*), 7,14 (t+t,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7,4 Hz,  $^4J(\text{H},\text{H})$  = 1,4 Hz, 2 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *para*), 5,98 (t,  $^1J(\text{Si},\text{H})$  = 171 Hz,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 1,7 Hz, 1 H; SiH), 4,46 (s,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 178 Hz,  $^3J(\text{Si},\text{H})$  = 9 Hz, 10 H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -3,90 (s,  $^2J(\text{Si},\text{H})$  = 19 Hz, 2 H; TaH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 148,1-135,7 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 86,5 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}_s(\text{Ta-H})$  = 1816  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{Ta-H})$  = 1795  $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{TaSi}$ : C 53,23, H 4,67; gemessen: C 53,09, H 4,07.

### **$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (10a)**

Zu einer Lösung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  (**9**, 0,35 g, 0,68 mmol) in THF (30 ml) wurde bei -30 °C langsam eine Lösung von  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$  (0,23 g, 0,70 mmol) in Dichlormethan (10 ml) hinzugegeben. Hierdurch entsteht eine Suspension einer gelben Lösung mit einem weißen mikrokristallinen Feststoff, welche für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es blieb eine braune, ölige Substanz zurück. Durch Extraktion mit *n*-Hexan (15 ml), Diethylether (10 ml) und Toluol (10 ml) bildeten sich hellgelbe Lösungen, welche gefiltert und für mehrere Tage bei -30 °C gelagert wurden. Der Ansatz in Diethylether ergab farblose, nadelförmige Kristalle (60 mg, 17 %).

Vergleichbare Ausbeuten konnten mit  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{PF}_6]$  erzielt werden. Außerdem wird vermutet, dass die Verwendung von Dichlormethan zu Nebenreaktionen führt, welche eine höhere Ausbeute verhindern. Daher wird empfohlen, Dichlormethan durch ein alternatives Lösungsmittel zu ersetzen, welches ein entsprechendes Lösungsvermögen gegenüber  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$  aufweist und mischbar mit THF ist. Die Zugabe von  $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{BF}_4]$  als Feststoff begünstigt womöglich Nebenreaktionen.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 7,94 (d+d,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 157 Hz,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 8,0 Hz,  $^4J(\text{H},\text{H})$  = 1,4 Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *ortho*), 7,26 (t,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 157 Hz,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7,5 Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *meta*), 7,11 (t+t,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7,4 Hz,  $^4J(\text{H},\text{H})$  = 1,4 Hz, 2 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *para*), 4,46 (s,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 179 Hz,  $^3J(\text{Si},\text{H})$  = 9 Hz, 10 H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -4,28 (d,  $^2J(\text{Si},\text{H})$  = 16 Hz,  $^3J(\text{F},\text{H})$  = 16 Hz, 2 H; TaH).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (471 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = -145,44 (s,  $^1J(\text{Si},\text{F})$  = 324 Hz).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}_s(\text{Ta-H})$  = 1808  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{Ta-H})$  = 1779  $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{TaSiF}$ : C 51,36; gemessen: C 51,23.

### **$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (11)**

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt analog zu der von **9** unter Verwendung von Chlordiphenylsilan statt Diphenylsilan (Ausbeute: 88 %). Durch Rekristallisation in Diethylether konnten hellgelbe, plättchenförmige Kristalle gezüchtet werden. NMR-Experimente zeigten, dass es sich hierbei um eine Mischung der beiden Diastereomere mit Koordination des Silylrests in zentraler (**11a**) und lateraler Position (**11b**) in der (Ta,H,H,Si)-Ebene im ungefähren Verhältnis von 5:2 handelte.

**11a:**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 8,04 (d+d,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 160 Hz,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 8,0 Hz,  $^4J(\text{H},\text{H})$  = 1,4 Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *ortho*), 7,25 (t,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7,8 Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *meta*), 7,12 (t+t,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7,3 Hz,  $^4J(\text{H},\text{H})$  = 1,4 Hz, 2 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *para*), 4,48 (s,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 180 Hz,  $^3J(\text{Si},\text{H})$  = 9 Hz, 10 H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -3,35 (s,  $^2J(\text{Si},\text{H})$  = 22,5 Hz, 2 H; TaH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 148,7-134,4 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 87,8 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}_s(\text{Ta-H})$  = 1822  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{Ta-H})$  = 1768  $\text{cm}^{-1}$ .

**11b:**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 8,20 (d+d,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 156 Hz,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 8,0 Hz,  $^4J(\text{H},\text{H})$  = 1,4 Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *ortho*), 7,18 (t,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7,5 Hz, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *meta*), 7,06 (t+t (überlagertes Signal),  $^4J(\text{H},\text{H})$  = 1,4 Hz, 2 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *para*), 4,57 (s,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 179 Hz,  $^3J(\text{Si},\text{H})$  = 9 Hz, 10 H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -3,00 (d,  $^2J(\text{H},\text{H})$  = 5,6 Hz,  $^2J(\text{Si},\text{H})$  = 22,5 Hz, 1 H; TaH), -3,60 (d,  $^2J(\text{H},\text{H})$  = 5,6 Hz, 1 H; TaH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 148,7-134,4 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 88,5 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}_{as}(\text{Ta-H})$  = 1712  $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{TaSiCl}$ : C 49,77, H 4,18; gemessen: C 50,00, H 3,47.

 **$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5))] \text{ (12)}$** 

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte analog zu **9** unter Verwendung von Dichlorphenylsilan. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde blieb allerdings kein ölartiger Rückstand übrig, sondern ein grauer Feststoff, welcher in Dichlormethan gelöst wurde. Bei -30 °C bildeten sich grünliche Kristalle (Ausbeute: 88 %). Ähnlich wie bei Verbindung **11**, zeigten NMR-Experimente auch in diesem Fall Signale der zwei Diastereomere mit Koordination des Silylrests in zentraler (**12a**) und lateraler Position (**12b**) in der (Ta,H,H,Si)-Ebene im ungefähren Verhältnis von 1:30. Im Folgenden werden die NMR-Spektren dieser Probe beschrieben. Durch die Kristallisation in Diethylether bilden sich Kristalle des entsprechenden Lösungsmitteladdukts. Dieses ist unter Normalbedingungen thermodynamisch instabil und setzt Diethylether frei, wodurch die Kristallinität der Probe zerstört wird.

Zur Untersuchung der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_3]$  (30 mg, 95  $\mu\text{mol}$ ) mit einem Überschuss an Dichlorphenylsilan (0,21 ml, 0,25 g, 1,43 mmol) in Toluol- $d_8$  (0,6 ml) wurden NMR-Experimente durchgeführt. Die Lösung wurde für sieben Tage auf 110 °C erhitzt und in regelmäßigen Abständen gemessen. Durch Abkühlen der Lösung bildeten sich farblose Kristalle von **12a**. Eine Röntgenbeugungsstudie zeigte eine Fehlordnung der Cyclopentadienylliganden und des Silylrests. Da diese Fehlordnung nicht vollständig verfeinert werden konnte, wird die Struktur in dieser Arbeit nicht beschrieben.

**12a:**

Aufgrund der geringen Konzentration dieser Verbindung in der untersuchten NMR-Probe kommt es im  $^1\text{H}$ -Spektrum zu Überlagerungen der Phenylsignale durch die Peaks der Verbindung **12b**. Deshalb werden nur die Signale der Cyclopentadienylliganden und der hydridischen Protonen beschrieben. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum kann aufgrund der geringeren Auflösung nicht zwischen den beiden Diastereomeren unterschieden werden. Deshalb wird dieses nur für die Hauptspezies **12b** angegeben.



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 4,55 (s, 10 H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -3,18 (s,  $^2J(\text{Si},\text{H})$  = 29 Hz, 2 H; TaH).

#### 12b:

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 8,15 (d+d,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 159 Hz,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7,9 Hz,  $^4J(\text{H},\text{H})$  = 1,4 Hz, 2 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *ortho*), 7,21 (t,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7,5 Hz, 2 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *meta*), 7,10 (t+t (überlagertes Signal),  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7,4 Hz,  $^4J(\text{H},\text{H})$  = 1,4 Hz, 1 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  *para*), 4,62 (s,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 180 Hz,  $^3J(\text{Si},\text{H})$  = 9 Hz, 10 H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -2,92 (d,  $^2J(\text{H},\text{H})$  = 3,3 Hz,  $^2J(\text{Si},\text{H})$  = 29 Hz, 1 H; TaH), -3,41 (d,  $^2J(\text{H},\text{H})$  = 3,3 Hz, 1 H; TaH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 146,0-133,8 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 88,9 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}_s(\text{Ta-H})$  = 1794  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{Ta-H})$  = 1743, 1723  $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{TaSiCl}_2$ : C 39,28; gemessen: C 39,38.

#### $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiCl}_3)]$ (13)

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte analog zu **9**. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, blieb ein lilafarbener Feststoff (0,56 g, 1,30 mmol, 93 %) übrig. NMR-Experimente zeigten, dass es sich um eine Mischung der beiden Diastereomere mit Koordination des Silylrests in zentraler (**13a**) und lateraler Position (**13b**) in der (Ta,H,H,Si)-Ebene im ungefähren Verhältnis von 1:4 handelte. Durch fraktionierte Kristallisation konnten beide Verbindungen in Reinform gewonnen werden.

#### 13a:

Mittels dreimaliger Rekristallisation durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in Dichlormethan auf -30 °C bildeten sich farblose Kristalle. Ein Röntgenbeugungsexperiment an diesen Kristallen zeigte eine Fehlordnung der Cyclopatdienylliganden und des Silylliganden. Diese Fehlordnung konnte nicht vollständig verfeinert werden, weshalb die Struktur von **13a** in dieser Arbeit nicht beschrieben wird.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 4,60 (s,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 180 Hz,  $^3J(\text{Si},\text{H})$  = 9 Hz, 10 H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -2,85 (s,  $^2J(\text{Si},\text{H})$  = 42 Hz, 2 H; TaH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 89,3 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

#### 13b:

Der übriggebliebene Feststoff wurde mit Toluol (12 ml) und Diethylether (5 ml) gewaschen und anschließend durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in Dichlormethan auf -30 °C rekristallisiert. Es bildeten sich farblose Kristalle.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 4,64 (s,  $^1J(\text{C},\text{H})$  = 180 Hz,  $^3J(\text{Si},\text{H})$  = 9 Hz, 10 H;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), -2,58 (s,  $^2J(\text{Si},\text{H})$  = 38 Hz, 1 H; TaH), -3,08 (s, 1 H; TaH).

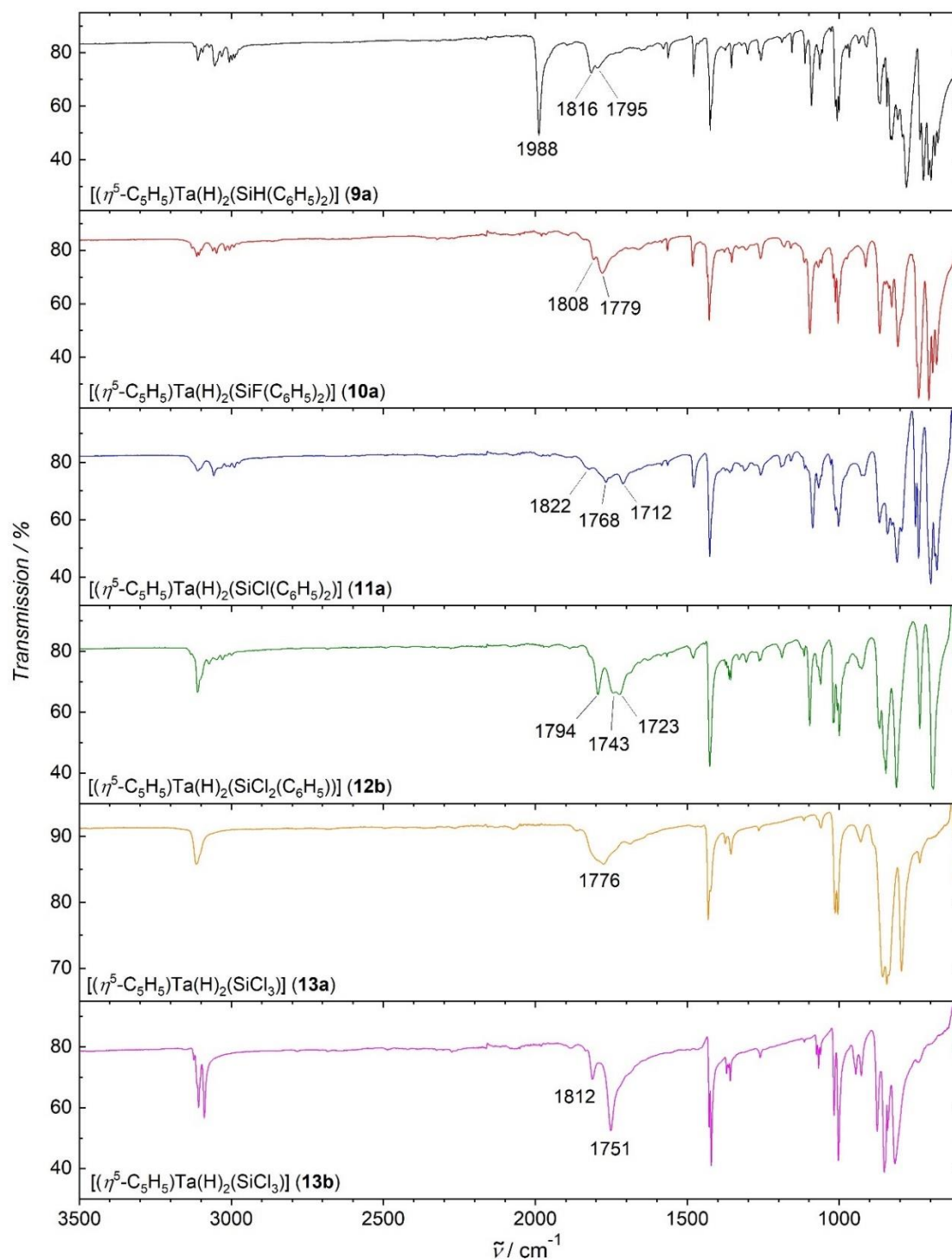
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = 89,4 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ).

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}_s(\text{Ta-H})$  = 1812  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_{as}(\text{Ta-H})$  = 1751  $\text{cm}^{-1}$ .

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{TaSiCl}_3$ : C 26,83; gemessen: C 26,75.

### 6.1.2.2 IR-Spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Messungen der Verbindungen **9**, **10**, **11a**, **12b**, **13a** und **13b** wurden an kristallinen Proben mit einem *Thermo Nexus FT-IR*-Spektrometer mit einem *Specac Heated Golden Gate™ MKII ATR*-Aufbau durchgeführt. Abbildung 6.5 zeigt die Spektren der entsprechenden Verbindungen in einem Wellenzahlbereich 3500-600 cm<sup>-1</sup>.



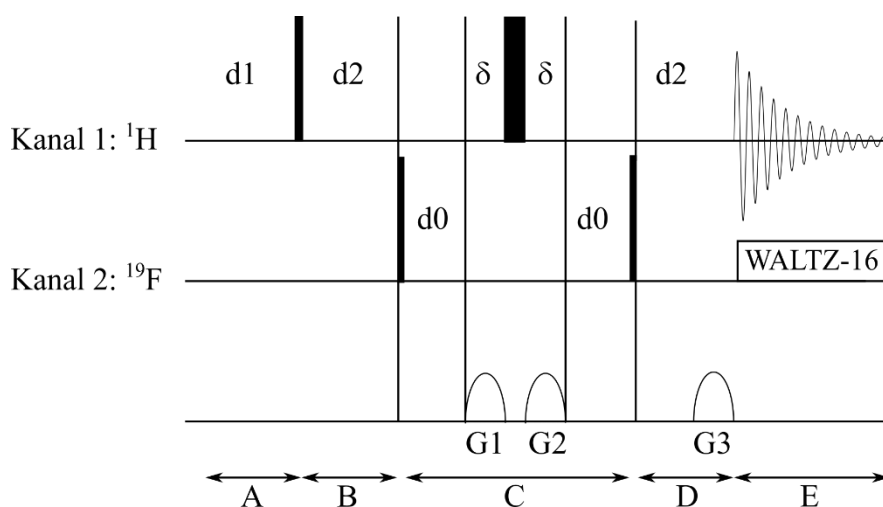
**Abbildung 6.5:** IR(ATR)-Spektren der Verbindungen **9-11a**, **12b**, **13a** und **13b** von 3500-600 cm<sup>-1</sup>.

### 6.1.2.3 Vorzeichenbestimmung der $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**9a**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10a**)

Die Messungen zur Vorzeichenbestimmung der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  (**9a**) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  (**10a**) wurde von Prof. Dr. Klaus Eichele am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. Hierfür wurde eine gesättigte Lösung der entsprechenden Verbindung in 0,6 ml Toluol- $d_8$  hergestellt, filtriert und in ein J.-Young-NMR-Röhrchen überführt.

#### 6.1.2.3.1 $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -HMQC-NMR-Experiment zur Bestimmung des Vorzeichens der $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**10a**)

Das  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ -HMQC-NMR-Experiment zur Vorzeichenbestimmung der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  (**10a**) erfolgte anhand der in Abbildung 6.6 gezeigten Pulssequenz bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 6.6** (in Anlehnung an Ref [191]): hmqcgpqfghf-Pulssequenz.

Es wurden folgende Messparameter verwendet:

d0	3 $\mu\text{s}$
d1	2 s
d2	0.02702703 s
d12 (delay for power switching)	20 $\mu\text{s}$
d13 (short delay)	4 $\mu\text{s}$

d16 (delay for homospoil/gradient recovery) 200  $\mu$ s

$\delta$  6  $\mu$ s

**Kanal f1**

Kern  $^1\text{H}$

P1 11,25  $\mu$ s

P2 22,50  $\mu$ s

Frequenz 500,1277994 MHz

**Kanal f2**

CPDPRG waltz16

Kern  $^{19}\text{F}$

P3 53,00  $\mu$ sec

P4 200,00  $\mu$ sec

Frequenz 470,5923770 MHz

**Gradientkanal**

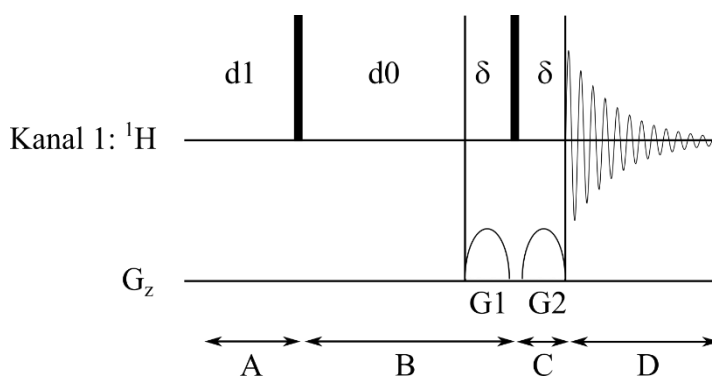
G1 25,00 %

G2 15,00 %

G3 47,64 %

### 6.1.2.3.2 $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-NMR-Experiment zur Bestimmung des Vorzeichens der $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$ (**9a**)

Das  $^1\text{H}$ -COSY-NMR-Experiment zur Vorzeichenbestimmung der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{H})_2(\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$  (**9a**) erfolgte anhand der in Abbildung 6.7 gezeigten Pulssequenz bei Raumtemperatur.



**Abbildung 6.7** (in Anlehnung an Ref [191]): cosygpqf-Pulssequenz.

Es wurden folgende Messparameter verwendet:

d0	3 $\mu\text{s}$
d1	1 s
d13 (short delay)	4 $\mu\text{s}$
d16 (delay for homospoil/gradient recovery)	200 $\mu\text{s}$
$\delta$	6 $\mu\text{s}$

#### Kanal f1

Kern	$^1\text{H}$
P1	11,38 $\mu\text{s}$
P2	11,38 $\mu\text{s}$
Frequenz	500.1310003 MHz

#### Gradientkanal

G1	10,00 %
G2	10,00 %

### 6.1.3 Platin-Komplexe

#### 6.1.3.1 Synthetische Methoden

Viele der Verbindungen **14-53** sind nicht empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Trotzdem wurden die im Folgenden beschriebene Synthesen unter Standardschlenkbedingungen oder in einer *MBraun*-Argonbox durchgeführt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Falls nicht ausdrücklich auf die Instabilität der Verbindungen hingewiesen wird, stellt die Handhabung der Produkte an Luft jedoch kein Problem dar.

Die Chemikalien  $K_2[PtCl_4]$  (*Strem Chemicals Inc.*, *Thermo Fisher Scientific Inc.*),  $[PtBr_2]$  (*abcr GmbH*), *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (*Sigma-Aldrich*), *N,N'*-Dimethylethan-1,2-Diamin (*abcr GmbH*), Ethan-1,2-diamin (*Merck KGaA*), 1,2-Bis(methylthio)ethan (*Merck KGaA*),  $[Sn(CH_3)_3Cl]$  (*abcr GmbH*),  $[Sn(CH_3)_4]$  (*Sigma-Aldrich*),  $[Sn(C_6H_5)(CH_3)_3]$  (*Sigma-Aldrich*), (*p*-Tol)MgBr (*Sigma-Aldrich*), Essigsäure (*VWR International*) und  $H_2O_2$  (*VWR International*) wurde wie vom Anbieter geliefert verwendet. Die Lösungsmittel Diethylether, *n*-Hexan, THF und Toluol wurden in einer *MB-SPS-800*-Aufbereitungsanlage von *Mbraun* getrocknet und entgast.<sup>[299]</sup> Chloroform und Dichlormethan wurden zunächst mit Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend von  $P_2O_5$  destilliert und über *Linde*-Molekularsieben des Typs 4A in Argonatmosphäre gelagert. Für den Einsatz von Chloroform als Reagenz wurde dieses zusätzlich mit  $K_2CO_3$  vorbehandelt. Methanol wurde mit Magnesiumspänen getrocknet und anschließend unter Argonatmosphäre über 3A-Molekularsieben gelagert. Die restlichen Lösungsmittel Aceton, Acetonitril, 1,2-Dimethoxyethan und *m*-Xylol wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Die NMR-Lösungsmittel  $CD_2Cl_2$ ,  $CDCl_3$ , DMSO-*d*<sub>6</sub>, 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub> und Toluol-*d*<sub>8</sub> wurden von *Deutero GmbH* bezogen. Für den Einsatz von  $CD_2Cl_2$ ,  $CDCl_3$  und 1,1,2,2-Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub> als Reagenz wurde wie mit  $CHCl_3$  verfahren.  $^{13}CHCl_3$  wurde von *Eurisotop* bezogen.

Zur Analyse der Reaktionen verschiedener Pt(II)-Komplexe mit Halogenalkanen mittels NMR-Experimenten wurde ein Hochdruck-NMR-Röhrchen der Firma *Wilmad-LabGlass* (524-PV-8) verwendet. Üblicherweise wurden für diese Experimente Lösungen der zu untersuchenden Pt(II)-Komplexe in den entsprechenden Halogenalkanen mit einer Konzentration von 0,1 mol/l untersucht. Zunächst wurde ein  $^1H$ -NMR-Spektrum der Probe aufgenommen und anschließend die Proben temperatur je nach Verbindung auf 50-70 °C erhöht. Daraufhin wurden in regelmäßigen Abständen  $^1H$ -Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Kapitel 4 ausführlich dargelegt und diskutiert und werden deshalb an dieser Stelle nicht nochmals beschrieben. Die Experimentparameter sind ebenfalls Kapitel 4 zu entnehmen.

Die IR-Messungen der Proben von **25**, **27**, **35**, **37** und **43** in  $CHCl_3$ -,  $CDCl_3$ - und  $CD_2Cl_2$ -Lösungen (siehe Kapitel 3.2) wurde mit einer *Specac Omni-cell* mit Natriumchloridfenstern und einem Probenraumdurchmesser von 0,025 mm durchgeführt. Nach einer Hintergrundaufnahme, wurde zunächst ein Spektrum des Lösungsmittels aufgenommen. Anschließend wurde die Zelle mit einer Lösung der entsprechenden Verbindung mit einer Konzentration von ca. 0,1 mol/l befüllt und im Transmissions-Modus gemessen.

Die Synthesen der Verbindungen btz (**14**),<sup>[222,302]</sup>  $[PtCl_2(1,5-COD)]$  (**15**),<sup>[303]</sup>  $[Pt(CH_3)_2(1,5-COD)]$  (**16**),<sup>[304]</sup>  $[Pt(CH_3)_2(2,5-NBD)]$  (**17**),<sup>[305]</sup>  $[PtBr_2(DMSO)_2]$  (**18**),<sup>[222,306]</sup>  $[PtCl_2(DMSO)_2]$  (**19**),<sup>[222,294,307]</sup>  $[PtCl_2(DTHO_2)]$  (**20**),<sup>[308]</sup>  $[Pt(C_6H_5)Br(DMSO)_2]$  (**21**),<sup>[222]</sup>  $[Pt(C_6H_5)Cl(DMSO)_2]$  (**22**),<sup>[222,287]</sup>  $[Pt(C_6H_5)_2(DMSO)_2]$  (**23**),<sup>[222,309]</sup>  $[Pt(CH_3)_2(DMSO)_2]$  (**24**),<sup>[287,294]</sup>  $[Pt(C_6H_5)_2(btz-N,N')]$  (**25**),<sup>[219,222]</sup>  $[Pt(C_6H_5)Br(btz-N,N')]$  (**26**),<sup>[222]</sup>

[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(btz-*N,N'*)] (**27**),<sup>[222]</sup> [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)(CHCl<sub>3</sub>)] (**28**),<sup>[219,222]</sup> [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)(CDCl<sub>3</sub>)] (**28-d**),<sup>[219,222]</sup> [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)(CHCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**29**),<sup>[222]</sup> [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)(CDCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**29-d**),<sup>[222]</sup> [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Br(btz-*N,N'*)(CHCl<sub>3</sub>)] (**30**),<sup>[222]</sup> [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Br(btz-*N,N'*)(CDCl<sub>3</sub>)] (**30-d**)<sup>[222]</sup> und [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(btz-*N,N'*)(CDCl<sub>3</sub>)] (**31-d**)<sup>[222]</sup> sind bereits an entsprechenden Literaturstellen beschrieben. Die Synthesen der bisher unbekannten Verbindungen **21**, **26**, **27**, **29**, **29-d**, **30**, **30-d** und **31-d** wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Die experimentellen Details zu diesen Synthesen wurden bereits publiziert.<sup>[222]</sup> Im Folgenden wird teils die Herstellung bereits bekannter Verbindungen beschrieben, die nach modifizierten Literaturvorschriften synthetisiert wurden. Falls keine Literaturzitation angegeben ist, handelt es sich um die Synthese einer bisher unbekannten Verbindung.

### [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(btz-*N,N'*)]·CHCl<sub>3</sub> (**27**·CHCl<sub>3</sub>)

Alle Versuche die bereits publizierte Synthese von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(btz-*N,N'*)(CDCl<sub>3</sub>)] (**31-d**) durch Rekristallisation von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(btz-*N,N'*)] (**27**) in CHCl<sub>3</sub> oder CDCl<sub>3</sub> zu reproduzieren ergaben [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(btz-*N,N'*)]·CHCl<sub>3</sub> (**27**·CHCl<sub>3</sub>), bzw. [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(btz-*N,N'*)]·CDCl<sub>3</sub> (**27**·CDCl<sub>3</sub>). Im Gegensatz zum σ-Trichlormethan-*d*-Komplex (**31-d**) weisen die Chloroformliganden dieser Verbindungen keine Koordination zum Platinatom auf, sondern wechselwirken primär über C<sup>δ-</sup>-D<sup>δ+</sup>...Cl<sup>δ-</sup>-, bzw. C<sup>δ-</sup>-D<sup>δ+</sup>...Cl<sup>δ-</sup>-Brückenbindungen der C-H-, bzw. C-D-Bindung mit dem Chloridoliganden.

IR (ATR, kristalliner Feststoff, **27**·CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2963 (C-H...Pt);  $\delta$  = 1225 (C-H...Pt).

IR (ATR, kristalliner Feststoff, **27**·CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2214 (C-D...Pt);  $\delta$  = 912 (C-D...Pt).

Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3: Abbildung 6.27, Tabellen 6.27, 6.42, 6.43.

Die Verbindung **27**·CHCl<sub>3</sub> weist aufgrund der Chloroformdissoziation in Lösung ein identisches <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auf, wie es bereits in Zusammenhang mit Verbindung **31-d** publiziert wurde.<sup>[222]</sup> Zusätzlich konnte von **27**·CHCl<sub>3</sub> auch ein <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum erstellt werden:

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 168,0 (NCS), 167,5 (NCS), 137,2 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *ortho*), 136,9 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *ortho*), 136,3 (PtC), 127,0 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *meta*), 123,1 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *para*), 53,9 (NCH<sub>2</sub>), 48,0 (NCH<sub>2</sub>), 27,0 (SCH<sub>3</sub>), 26,4 (SCH<sub>3</sub>), 20,9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 19,5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

Verbindung **27** wurde zudem anhand einer Elementaranalyse charakterisiert:

Elementaranalyse (%) für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>PtN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl: C 33,10, H 3,37, N 5,51, S 12,61; gemessen: C 32,67, H 3,06, N 5,40, S 12,60.

### [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)(<sup>13</sup>CHCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**28**-<sup>13</sup>C)

Diese Verbindung wurde analog zu **28** durch Rekristallisation von **25** in <sup>13</sup>CHCl<sub>3</sub> synthetisiert.

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 2754 (<sup>13</sup>C-H...Pt);  $\delta_2$  = 2427 (<sup>13</sup>C-D...Pt);  $\delta$  = 1238 (<sup>13</sup>C-H...Pt).

***trans*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CHCl<sub>2</sub>)Cl(bt<sub>z</sub>-*N,N'*)] (32), Reaktion von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(bt<sub>z</sub>-*N,N'*)] (25) mit Chloroform**

Eine Lösung von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(bt<sub>z</sub>-*N,N'*)] (25) (0,3 g, 0,45 mmol) in Chloroform (5 ml) wurde für 72 Stunden bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung gefiltert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es blieb ein hellgelbes Pulver übrig. In einer gesättigten Lösung in Chloroform bildeten sich bei -30 °C hellgelbe Kristalle. Ausbeute: 0,11 g (0,16 mmol, 37 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 20 °C): δ = 7,21 (d, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 42 Hz, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 4 H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *ortho*), 7,03 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 4 H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *meta*), 6,96 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 2 H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *para*), 6,16 (s, 1 H; CHCl<sub>2</sub>), 4,10-3,80 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>N), 3,24 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>S), 2,07 (p, 4 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 20 °C): δ = 169,2 (NCS), 135,0 (PtC), 130,7 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *ortho*), 127,2 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *meta*), 124,6 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> *para*), 57,4 (CHCl<sub>2</sub>), 49,0 (NCH<sub>2</sub>), 27,2 (SCH<sub>3</sub>), 19,9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3: Abbildung 6.28, Tabellen 6.27, 6.44, 6.45.

**[Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(*p*-Tol)] (33)**

Diese Verbindung wurde nach einer modifizierten Synthese nach Eaborn *et al.* hergestellt.<sup>[310]</sup>

Zu einer Lösung von [Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl] (2 g, 10 mmol) in THF (50 ml) wurde bei 0 °C *p*-Tolylmagnesiumbromid (10 ml, 1 M) hinzugegeben. Die klare Lösung wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether (50 ml) extrahiert. Bei Zugabe von Diethylether fiel ein weißer Feststoff aus. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieb das Produkt in Form einer leicht gelblichen, öligen Flüssigkeit zurück. Ausbeute: 2,1 g (8,24 mmol, 82 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 7,46 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 2 H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> *meta*), 7,24 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 2 H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> *ortho*), 2,40 (s, 3 H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 0,33 (s, <sup>2</sup>J(Sn,H) = 54 Hz, 9 H; SnCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 138,2-128,9 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 21,4 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), -9,58 (<sup>1</sup>J(Sn,C) = 343 Hz, CH<sub>3</sub>).

***cis*-[Pt(*p*-Tol)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (34)**

*cis*-[Pt(*p*-Tol)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] wurde analog zu *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (23) und der hierzu bereits publizierten Methode entsprechend mit [Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(*p*-Tol)] (33) statt [Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] als Arylierungsreagenz hergestellt.<sup>[222,309]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 7,15 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 2 H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> *meta*), 6,80 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 2 H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> *ortho*), 2,82 (s, 12 H; SCH<sub>3</sub>), 2,15 (s, 3 H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 141,6-128,7 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 43,2 (SCH<sub>3</sub>), 21,4 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 20,7 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>).



**[Pt(*p*-Tol)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)] (35)**

Diese Verbindung wurde analog zu [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)] (**23**) mit dem Edukt [Pt(*p*-Tol)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**34**) synthetisiert.<sup>[222]</sup> Kristalle von **35** wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung des Produkts in Toluol auf -30 °C erhalten. Ausbeute: 73 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 20 °C): δ = 7,70 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 70 Hz, 4 H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> *ortho*), 7,00 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 4 H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> *meta*), 3,40 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>N), 2,30 (s, 6 H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 1,82 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>S), 0,81 (p, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 20 °C): δ = 164,7 (NCS), 140,5 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> *para*), 138,7 (PtC), 137,0 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> *ortho*), 130,2 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> *meta*), 51,0 (NCH<sub>2</sub>), 25,7 (SCH<sub>3</sub>), 21,2 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 19,7 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>).

Elementaranalyse (%) für C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>PtN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C 45,74, H 4,54, N 4,85, S 11,10; gemessen: C 44,90, H 4,11, N 4,67, S 10,56.

Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3: Abbildung 6.29, Tabellen 6.28, 6.46, 6.47.

Durch Rekristallisation von **35** in Chloroform bei -30 °C bildeten sich tiefrote Kristalle von [Pt(*p*-Tol)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)]·CHCl<sub>3</sub> (**35·CHCl<sub>3</sub>**).

Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3: Abbildung 6.30, Tabellen 6.28, 6.48, 6.49.

**[Pt(*p*-Tol)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)(CHCl<sub>3</sub>)] (36)**

Die Existenz dieser Verbindungen konnte durch IR(Transmission)-Messungen in einer Lösung von **35** in Chloroform-*d* nachgewiesen werden (siehe Kapitel 3.2).

IR (Transmission, Lösung in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2132 (C-D···Pt);  $\delta_2$  = 1808 (C-D···Pt).

**[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)] (37)**

[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(2,5-NBD)] (**17**, 0,75 g, 2,36 mmol) wurde in Toluol (15ml) gelöst. Bei der Zugabe von btz (0,48 g, 2,39 mmol) verfärbte sich die Lösung, welche für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, tiefviolett. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen, wobei sich farblose, nadelförmige Kristalle bildeten, welche eine Verunreinigung des Produkts durch das Edukt indizierten. Daher wurde der Feststoff mit geringen Mengen Diethylether (2 x 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Rekristallisation in Toluol bei -30 °C bildeten sich tiefviolette Kristalle des Produkts, welche zunächst isoliert wurden. Durch mehrmaliges Waschen mit *n*-Hexan und Trocknung im Vakuum konnte das Produkt (0,38 g, 0,89 mmol) in Reinform gewonnen werden. Ausbeute: 38 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 4,15 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>N), 3,03 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>S), 2,02 (p, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,06 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 87 Hz, 6 H; CH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 20 °C): δ = 3,78 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>N), 1,98 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>S), 1,85 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 88 Hz, 6 H; CH<sub>3</sub>), 1,07 (p, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 4,13 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 5 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>N), 3,05 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>S), 2,03 (p, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0,96 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 87 Hz, 6 H; CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 164,9 ( $^2J(\text{Pt},\text{C})$  = 15 Hz; NCS), 48,9 ( $^2J(\text{Pt},\text{C})$  = 36 Hz;  $\text{NCH}_2$ ), 26,4 ( $\text{SCH}_3$ ), 20,3 ( $^3J(\text{Pt},\text{C})$  = 12 Hz;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), -18,1 ( $^1J(\text{Pt},\text{C})$  = 790 Hz;  $\text{CH}_3$ ).

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  NMR (86 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = -3261,4.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  NMR (86 MHz, Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  = -3079,1.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  NMR (86 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C):  $\delta$  = -3218,3.

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{PtN}_2\text{S}_2$ : C 28,23, H 4,26, N 6,58, S 15,07; gemessen: C 28,62, H 3,76, N 6,55, S 14,78.

Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3: Abbildung 6.31, Tabellen 6.29, 6.50, 6.51.

### **[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)](CDCl<sub>3</sub>) (38-*d*)**

Diese Verbindungen konnte durch IR(Transmission)-Messungen in einer Lösung von **37** in  $\text{CDCl}_3$  nachgewiesen werden (siehe Kapitel 3.2).

IR (Transmission, Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2116 (C-D...Pt);  $\delta_2$  = 1812 (C-D...Pt).

### **[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)](CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (39-*d*)**

Diese Verbindungen konnte durch IR(Transmission)-Messungen in einer Lösung von **37** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  nachgewiesen werden (siehe Kapitel 3.2).

IR (Transmission, Lösung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}_{\text{as}}$  = 2280 (C-D...Pt);  $\tilde{\nu}_{\text{s}}$  = 2148 (C-D...Pt).

### ***trans*-[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CDCl<sub>2</sub>)Cl(btz-*N,N'*)] (40-*d*), Reaktion von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)] (**37**) mit $\text{CDCl}_3$**

[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)] (**37**) (0,04 g) wurde in  $\text{CDCl}_3$  (0,6 ml) gelöst. Die Lösung wurde in einem Hochdruck-NMR-Röhrchen auf 70 °C erhitzt. Die Reaktionsverfolgung geschah durch  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen in regelmäßigen Abständen. Nach 20 Stunden war die Umsetzung komplett.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 4,19-3,89 (m, 4 H;  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,23 (m, 4 H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2,14 (p,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 6 Hz, 4 H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,19 (s,  $^2J(\text{Pt},\text{H})$  = 68 Hz, 6H;  $\text{CH}_3$ ).

Neben dem Hauptprodukt fiel bei der Reaktion in kleinem Maße auch *cis*-[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CDCl<sub>2</sub>)Cl(btz-*N,N'*)] an, welches mittels der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale bei  $\delta$  = 1,07 (s,  $^2J(\text{Pt},\text{H})$  = 70 Hz, 3H;  $\text{CH}_3$  in *trans*-Position zum (btz-*N,N'*)-Liganden) und 0,43 (s,  $^2J(\text{Pt},\text{H})$  = 76 Hz, 3H;  $\text{CH}_3$  in *trans*-Position zum Chloridoliganden) identifiziert werden konnte.<sup>[265]</sup>

$^2\text{H}$  NMR (61,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 5,59 (s, 1 D;  $\text{CDCl}_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta$  = 167,7 (NCS), 49,5 (t,  $^1J(\text{C},\text{D})$  = 28 Hz;  $\text{CDCl}_2$ ), 46,9 ( $^2J(\text{Pt},\text{C})$  = 47 Hz;  $\text{NCH}_2$ ), 26,6 ( $\text{SCH}_3$ ), 19,85 ( $^3J(\text{Pt},\text{C})$  = 8 Hz;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), -0,76 ( $^1J(\text{Pt},\text{C})$  = 632 Hz;  $\text{CH}_3$ ).

***trans*-[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CD<sub>2</sub>Cl)Cl(bt<sub>z</sub>-*N,N'*)] (41-*d*), Reaktion von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bt<sub>z</sub>-*N,N'*)] (37) mit CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bt<sub>z</sub>-*N,N'*)] (37) (0,04 g) wurde in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,6 ml) gelöst. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur war eine vollständige Umsetzung zum Produkt zu beobachten. Die Reaktionsverfolgung erfolgte hierbei durch <sup>1</sup>H-NMR-Messungen in regelmäßigen Abständen.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 3,98 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>N), 3,22 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>S), 2,11 (p, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, 4 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,01 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 69 Hz, 6H; CH<sub>3</sub>).

Zudem war die Entstehung von *cis*-[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CD<sub>2</sub>Cl)Cl(bt<sub>z</sub>-*N,N'*)] anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei δ = 1,15 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 69 Hz, 3H; CH<sub>3</sub> in *trans*-Position zum (bt<sub>z</sub>-*N,N'*)-Liganden) und 0,60 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 74 Hz, 3H; CH<sub>3</sub> in *trans*-Position zum Chloridoliganden) zu beobachten.<sup>[265]</sup>

<sup>2</sup>H NMR (61,4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 3,50 (s, <sup>2</sup>J(Pt,D) = 7,8 Hz, 2 D; CD<sub>2</sub>Cl).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 167,9 (NCS), 46,9 (<sup>2</sup>J(Pt,C) = 14 Hz; NCH<sub>2</sub>), 27,1 (SCH<sub>3</sub>), 20,5 (<sup>3</sup>J(Pt,C) = 8 Hz; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), -3,6 (<sup>1</sup>J(Pt,C) = 657 Hz; CH<sub>3</sub>).

Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3: Abbildung 6.32, Tabellen 6.29, 6.52, 6.53.

***trans*-[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CDBr<sub>2</sub>)Br(bt<sub>z</sub>-*N,N'*)] (42-*d*), Reaktion von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bt<sub>z</sub>-*N,N'*)] (37) mit CDBr<sub>3</sub>**

[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bt<sub>z</sub>-*N,N'*)] (37) (0,04 g) wurde in CDBr<sub>3</sub> (0,6 ml) hinzugegeben. Die Reaktion fand unverzüglich statt und die Umsetzung war innerhalb einer Minute komplett.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDBr<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 4,19-3,95 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>N), 3,34 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>S), 2,24 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,16 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 68 Hz, 6H; CH<sub>3</sub>).

Zudem war die Bildung von *cis*-[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CDBr<sub>2</sub>)Br(bt<sub>z</sub>-*N,N'*)] anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei δ = 1,45 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 69 Hz, 3H; CH<sub>3</sub> in *trans*-Position zum (bt<sub>z</sub>-*N,N'*)-Liganden) und 0,88 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 71 Hz, 3H; CH<sub>3</sub> in *trans*-Position zum Bromidoliganden) zu beobachten.<sup>[265]</sup>

<sup>2</sup>H NMR (61,4 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 20 °C): δ = 5,26 (s, 1 D; CD<sub>2</sub>Cl).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 20 °C): δ = 165,7 (NCS), 45,4 (<sup>2</sup>J(Pt,C) = 14 Hz; NCH<sub>2</sub>), 25,2 (SCH<sub>3</sub>), 18,3 (<sup>3</sup>J(Pt,C) = 8 Hz; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), -1,74 (<sup>1</sup>J(Pt,C) = 657 Hz; CH<sub>3</sub>).

**[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TMEDA)] (43)**

Diese Verbindung wurde durch eine Variante der bereits von Appleton *et al.* publizierten Methode synthetisiert.<sup>[268]</sup>

Zu einer Lösung von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(2,5-NBD)] (0,48 ml, 0,37 g, 1,17 mmol) in Toluol (12,5 ml) wurde *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (0,15 g, 1,29 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde für 4 Stunden auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt blieb als weißes Pulver zurück, welches zweimal mit 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0,11 g (0,32 mmol, 25 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 2,69 (s, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 21 Hz, 12 H; NCH<sub>3</sub>), 2,65 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 0,43 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 85 Hz, 6 H; PtCH<sub>3</sub>).

Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3: Abbildung 6.33, Tabellen 6.30, 6.54, 6.55.

**[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TMEDA)(CHCl<sub>3</sub>)] (44)**

Zu einer gesättigten Lösung von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TMEDA)] (**43**) in Chloroform wurde tropfenweise Diethylether hinzugegeben bis kleine Mengen an Feststoff ausfielen. Anschließend wurde die Lösung gefiltert. Bei -30 °C bildeten sich farblose Kristalle, welche sich selbst unter Schutzatmosphäre innerhalb einer Minute aufgrund der Freisetzung von Chloroform zersetzten. Trotzdem konnte mit dieser Verbindung ein Einkristallröntgenbeugungsexperiment durchgeführt werden, indem bei der Probenpräparation auf eine möglichst intakte Kühlkette geachtet wurde. Details hierzu sind unter 6.2.3 beschrieben. Des Weiteren konnte auch eine IR(ATR)-Messung durchgeführt werden. Die Kristalle wurden dafür in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen gegeben, welches so schnell wie möglich in ein Kältebad (Isopropanol, N<sub>2</sub>) überführt wurde. Die Messung erfolgte unverzüglich, nachdem die Kristalle auf dem IR-Spektrometer platziert wurden.

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\delta_2 = 2438$  (C-H...Pt);  $\delta = 1230$  (C-H...Pt).

Die Verbindung Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TMEDA)(CDCl<sub>3</sub>) (**44-d**) wurde analog zu **44** durch Kristallisation von **43** in CDCl<sub>3</sub> synthetisiert.

IR (ATR, kristalliner Feststoff):  $\tilde{\nu} = 2131$  (C-D...Pt);  $\delta_2 = 1820$  (C-D...Pt);  $\delta = 920$  (C-D...Pt).

IR (Transmission, Lösung in CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 2131$  (C-D...Pt);  $\delta_2 = 1819$  (C-D...Pt).

Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3: Abbildung 6.34, Tabellen 6.30, 6.56, 6.57.

**[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMEDA)] (45)**

Diese Verbindung wurde analog zu [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TMEDA)] (**43**) unter Verwendung von *N,N'*-Dimethylethan-1,2-diamin hergestellt. Die Lösung wurde für 2,5 Stunden auf 50 °C erhitzt. Ausbeute: 67 %. Der Versuch Verbindung **45** in Chloroform zu rekristallisieren führte zur Bildung von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CHCl<sub>2</sub>)Cl(DMEDA)] (**46**). Daher konnte **45** nicht isoliert werden.

**[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CHCl<sub>2</sub>)Cl(DMEDA)] (46)**

Bei dem Versuch **45** in Chloroform bei -30 °C zu rekristallisieren bildeten sich farblose Kristalle von **46**.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta = 5,92$  (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 5 Hz, 1 H; CHCl<sub>2</sub>), 3,84 (br s, 1 H; NH), 3,66 (br s, 1 H; NH), 3,15-2,95 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>), 2,73 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 15 Hz, 3 H; NCH<sub>3</sub>), 2,68 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 13 Hz, 3 H; NCH<sub>3</sub>), 1,15 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 69 Hz, 3 H; PtCH<sub>3</sub>), 1,09 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 68 Hz, 3 H; PtCH<sub>3</sub>).

Kristalle von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CDCl<sub>2</sub>)Cl(DMEDA)] (**46-d**) konnten durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **45** in CDCl<sub>3</sub> auf -30 °C gewonnen werden

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta = 3,84$  (br s, 1 H; NH), 3,66 (br s, 1 H; NH), 3,15-2,95 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>), 2,73 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 15 Hz, 3 H; NCH<sub>3</sub>), 2,68 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6 Hz, <sup>3</sup>J(Pt,H) = 13 Hz, 3 H; NCH<sub>3</sub>), 1,15 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 69 Hz, 3 H; PtCH<sub>3</sub>), 1,09 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 68 Hz, 3 H; PtCH<sub>3</sub>).

Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3: Abbildung 6.35, Tabellen 6.31, 6.58, 6.59.

**[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(EDA)] (47)**

Diese Verbindung wurde nach einer modifizierten Methode von Appleton *et al.* synthetisiert.<sup>[268]</sup>

[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (0,30 g, 0,59 mmol) wurde in Toluol (15 ml) gelöst. Bei der Zugabe von Ethan-1,2-diamin (0,04 g, 0,044 ml, 0,6 mmol) fiel ein weißer Feststoff aus. Die Suspension wurde für 4 weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt bevor der entstandene Feststoff durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0,22 g (0,54 mmol, 90%).

Verbindung **47** ist unlöslich in den meisten zur Verfügung stehenden organischen Lösungsmitteln und weist lediglich eine geringfügige Löslichkeit in Aceton und Methanol auf. Aus diesem Grund konnte kein brauchbares NMR-Spektrum gemessen werden. Einzelne Kristalle konnten durch Erhitzen einer Suspension von **47** in Methanol auf 50 °C, anschließender Filtration und Lagerung der Lösung bei -30 °C gezüchtet werden. Leider konnte keine ausreichende Menge für eine Elementaranalyse gewonnen werden. Allerdings zeigt die Einkristallstrukturanalyse eindeutig, dass es sich hierbei um das gewünschte Produkt handelte. Das Elementaranalyseergebnis des mikrokristallinen Feststoffs, welcher bei der Zugabe von Ethan-1,2-diamin zu einer Lösung von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**23**) in Toluol ausfiel weist mit 34,64 % einen deutlich zu geringen Massenanteil von Kohlenstoff im Vergleich zu dem berechneten Wert von 41,07 % für eine reine Probe von **47** auf. Dieser Umstand belegt, dass dieser Feststoff neben **47** einen großen Anteil an Verunreinigungen aufweist, die bisher jedoch nicht identifiziert werden konnten. Des Weiteren verhindert die geringe Löslichkeit in allen getesteten Lösungsmitteln eine Aufreinigung der Probe durch Rekristallisation.

Elementaranalyse (%) für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>PtN<sub>2</sub>: C 41,07, H 4,43, N 6,84; gemessen: C 34,64, H 2,66, N 6,359.

Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3: Abbildung 6.36, Tabellen 6.31, 6.60, 6.61.

**[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(DMSO)(EDA)]Cl (48)**

Zu einer Lösung von [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (**23**) (0,5 g, 0,99 mmol) in CDCl<sub>3</sub> (5,5 ml) wurde Ethan-1,2-diamin (0,06 g, 0,067 ml, 1,0 mmol) hinzugegeben, woraufhin ein weißer Feststoff ausfiel, bei dem es sich vermutlich um Verbindung **47** handelte. Die Suspension wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,23 g (0,56 mmol, 57 %).

Die vollständige Charakterisierung stellte aufgrund der geringen Löslichkeit von **47** in den bisher getesteten Lösungsmitteln ein erhebliches Problem dar. Zwar bildeten sich bei Rekristallisation in Methanol einzelne Kristalle, jedoch war die Ausbeute derart gering, dass keine Elementaranalyse an **47** durchgeführt werden konnte. Noch bevor die Kristallisation von **47** in Methanol gelang, wurde nach einem geeigneten Lösungsmittel zur Rekristallisation dieser Verbindung gesucht. Daher wurden an einer kleinen Probe Löslichkeitsexperimente in Chloroform, THF, Toluol, Aceton, Dichlormethan, 1,2-Dimethoxyethan, *n*-Hexan, Diethylether, Acetonitril und Methanol durchgeführt. Beim finalen Rekristallisationsversuch in Methanol bildeten sich farblose Kristalle. Überraschenderweise zeigte eine Einkristallstrukturbestimmung basierend auf einem Röntgenbeugungsexperiment, dass es sich hierbei um den bisher unbekannten kationischen Pt(II)-Komplex [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(DMSO)(TMEDA)]Cl (**48**, siehe Kapitel 6.2.3, Abbildung 6.37, Tabellen 6.32, 6.62, 6.63) handelte. Bisher konnte nicht geklärt werden, welche Reaktion zur Bildung dieser Verbindung führte. Jedoch deutet das Chloranion darauf hin, dass **47** eine gewisse Reaktivität gegenüber chlorierten Lösungsmitteln aufweist. Da widerlegt werden konnte, dass **47** mit Chloroform reagiert, liegt die Vermutung nahe, dass **48** durch Reaktion mit

Dichlormethan gebildet wird. Aufgrund der Vielzahl eingesetzter Lösungsmittel kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass **47** nicht schon vorher durch Umsetzung mit relativ reaktiven, Sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, wie Aceton oder THF ein oder mehrere Zwischenprodukte entstanden sind. Die Reaktion, welche zur Bildung von **4** führte, muss daher genauer untersucht werden. Die Entstehung eines kationischen DMSO-Komplexes war in diesem Fall möglich, weil zwischen den Löslichkeitsexperimenten mit den verschiedenen Lösungsmitteln der Feststoff der Suspensionen nicht durch Filtration isoliert wurde, sondern das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, um Verluste zu vermeiden. Daher verblieb das bei der Zugabe von Ethan-1,2-diamin zu der Lösung von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DMSO})_2]$  (**23**) in Chloroform freigesetzte DMSO im Reaktionsgefäß erhalten.

### Reaktion von $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DMSO})_2]$ (**23**) mit Chloroform

Eine Lösung von **23** (1g, 1,98 mmol) in  $\text{CDCl}_3$  (30 ml) wurde 120 Stunden bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und in einer Kühlfalle gesammelt. Durch Destillation des  $\text{CDCl}_3$ /Benzol-Gemischs bei 75 °C konnte das Benzol in ausreichender Reinheit für ein  $^{13}\text{C}$ -Experiment gewonnen werden. Ausbeute: 0,09 g (0,58 mmol, 30 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta = 7,38$  (s;  $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{D}_n$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta = 128,5$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{D}_n$ ).

Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, blieb ein grauer Feststoff zurück. Eine Extraktion mit *n*-Hexan und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels lieferte einen weißen Feststoff. Durch Sublimation bei 50 °C konnten farblose Kristalle von Biphenyl gewonnen werden.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta = 7,62$  (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 4 H;  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  *ortho*), 7,47 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8$  Hz, 4 H;  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  *meta*), 7,37 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 2 H;  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  *para*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta = 141,2$  ( $(\text{CH})_2\text{CC}(\text{CH})_2$ ), 128,8 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  *ortho*), 127,2 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  *meta*, *para*).

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ : C 93,46, H 6,54; gemessen: C 92,85, H 5,11.

Anschließend wurde der übriggebliebene Feststoff mit Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Bei Zugabe von Diethylether fiel  $[\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2]$  (**19**) als hellgelber Feststoff aus. Dieser wurde durch Filtration isoliert und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 0,17 g (0,40 mmol, 20 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta = 3,55$  (s, 12 H;  $\text{S}(\text{CH}_3)$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C):  $\delta = 44,89$  ( $\text{S}(\text{CH}_3)$ ).

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{PtCl}_2\text{O}_2\text{S}_2$ : C 11,83, H 2,86, S 15,19; gemessen: C 11,63, H 0,80, S 13,96.

Der Rückstand wurde durch Soxhlet-Extraktion mit *m*-Xylol aufgetrennt. Daraus ergaben sich zwei Proben, welche durch eine Elementaranalyse charakterisiert wurden.

Elementaranalyse (%) des Extrakts: Pt 22,69, C 15,93, H 1,31, S 10,24.

Elementaranalyse (%) des Rückstands: Pt 52,12, C 10,77, H 0,42, S 1,86.

**Protolysereaktion von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DMSO})_2]$  (**23**) mit HCl**

Zu einer eisgekühlten Lösung von **23** (0,153 g, 0,303 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) wurde tropfenweise eine HCl-Lösung (0,15 ml, 0,303 mmol, 2M in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) hinzugegeben. Die Lösung wurde für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und gefiltert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es blieb ein gelber Feststoff zurück (90 mg). Durch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Experiment konnte *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{DMSO})_2]$  (**22**) als Hauptprodukt dieser Reaktion identifiziert werden.

**Protolysereaktion von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**) mit HCl**

Zu einer Lösung von **25** (80 mg, 0,146 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (10 ml) wurde bei  $T = -40^\circ\text{C}$  tropfenweise eine HCl-Lösung (0,08 ml, 0,16 mmol, 2M in  $\text{Et}_2\text{O} + 5\text{ml Et}_2\text{O}$ ) hinzugegeben. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurde die Lösung gefiltert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es blieb ein roter Feststoff zurück. Mittels einer  $^1\text{H}$ -NMR-Messung konnte nachgewiesen werden, dass es sich hierbei um  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**27**) handelte. Ausbeute: 25 mg, 0,049 mmol, 34%.

**1,2-Bis(methylsulfinyl)ethan (DTHO<sub>2</sub>) (**50**)**

Diese Verbindung wurde mittels einer Variante der von Bell und Bennett publizierten Syntheseanleitung hergestellt.<sup>[311]</sup>

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1,2-Bis(methylthio)ethan (0,56 g, 4,58 mmol) in Essigsäure (10 ml) wurde tropfenweise Wasserstoffperoxid (33 % in Wasser, 1,1 ml, 11,8 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von Dichlormethan (100 ml) und Kaliumcarbonat (11 g, 80 mmol) zur Eliminierung von Säureresten, wurde die Lösung filtriert und mit Natriumsulfat (10 g) getrocknet. Anschließend wurde die Lösung erneut filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in einer Mischung aus Methanol mit wenigen Tropfen Diethylether bei  $-30^\circ\text{C}$  rekristallisiert. Es bildeten sich farblose Kristalle. Ausbeute: 0,36 g (2,33 mmol, 51 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 3,25$  (m, 2 H;  $\text{CH}_2$ ),  $3,04$  (m, 2 H;  $\text{CH}_2$ ),  $2,69$  (s, 6 H;  $\text{CH}_3$ ).

Elementaranalyse (%) für  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ : C 31,15, H 6,53, S 41,57; gemessen: C 31,07, H 2,72, S 41,88.

 **$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DTHO}_2)]$  (**51**)**

Eine Lösung von  $[\text{PtCl}_2(\text{DTHO}_2)]$  (0,38 g, 0,90 mmol) und Trimethylphenylstannan ( $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3]$ , 0,49 ml, 0,65 g, 2,7 mmol) in Acetonitril (10 ml) wurde für 18 Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Es fiel ein weißer Feststoff aus, welcher durch Filtration isoliert und dreimal mit 5 ml Acetonitril gewaschen wurde. Durch langsames Verdampfen einer Lösung des Produkts in Aceton konnten farblose Kristalle gewonnen werden. Ausbeute: 0,31 g (0,44 mmol, 49%).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7,25$  (d, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  ortho),  $6,90$  (t, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  meta),  $6,75$  (t, 2 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$  para),  $3,16$  (m, 2 H;  $\text{CH}_2$ ),  $2,97$  (m, 2 H;  $\text{CH}_2$ ),  $2,61$  (s, 6 H;  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 146,6$ - $123,0$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $44,9$  ( $\text{CH}_2$ ),  $37,9$  ( $\text{CH}_3$ ).

Elementaranalyse (%) für  $\text{PtS}_2\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{20}$ : C 38,16, H 4,00, S 12,74; gemessen: C 38,31, H 3,29, S 12,66.

Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3: Abbildung 6.38, Tabellen 6.32, 6.64, 6.65.

**[Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>4</sub> (53), Reaktion von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] (24) mit Chloroform**

Eine Lösung von **24** (1g, 2,62 mmol) in CDCl<sub>3</sub> (5 ml) wurde für drei Tage bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde nochmals im Vakuum entfernt. Durch Rekristallisation in Dichlormethan bildeten sich farblose Kristalle.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 1,37 (s, <sup>2</sup>J(Pt,H) = 80 Hz, 36 H; CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 2,75 (CH<sub>3</sub>).

Elementaranalyse (%) für C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>Pt<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>: C 13,07, H 3,29; gemessen: C 14,40, H 3,97.

Einkristallstrukturbestimmung: Siehe Kapitel 6.2.3: Abbildung 6.39, Tabellen 6.33, 6.66, 6.67.



### 6.1.3.2 IR-Spektroskopische Charakterisierung

Die  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe **28-30** und **44** wurden durch IR(ATR)-Messungen von kristallinen Proben charakterisiert. Das Hauptaugenmerk galt hierbei der eindeutigen Identifizierung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Banden der Chloroformliganden, um durch Anwendung von Formel 3.1 auf die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Frequenzen die dazugehörigen  $d(\text{C-H})$ -Abstände ermitteln zu können. Zusätzlich wurden auch die entsprechenden  $\sigma$ -Trichlormethan-*d*-Platin(II)-Komplexe **28-31-d** und **44-d** mit koordinierenden  $\text{CDCl}_3$ -Liganden synthetisiert und gemessen. Verbindung **31-d** konnte lediglich in der deuterierten Form isoliert werden. **28** wurde zudem auch mit  $^{13}\text{C}$ -markiertem Chloroform hergestellt. Diese Verbindung wird im Folgenden als **28- $^{13}\text{C}$**  bezeichnet. Um eine noch zuverlässigere Identifikation der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ - und  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Banden dieser Verbindungen zu ermöglichen, wurden zusätzlich die entsprechenden nichtkoordinierten Komplexe  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**),  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$  (**27**) und  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$  (**43**) als Referenzsysteme hergestellt und mit IR-spektroskopischen Methoden charakterisiert. Der Vollständigkeit halber werden in diesem Kapitel auch die IR-Spektren von **35** und dem dazugehörigen Chloroformaddukt **35-CHCl<sub>3</sub>** gezeigt. Die entsprechenden IR(ATR)-Spektren sind in den Abbildungen 6.8-6.13 dargestellt.

Abbildung 6.8 a) zeigt das IR-Spektrum von  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$  (**25**). Im Vergleich hierzu weist das Spektrum des  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexes  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$  (**28**) im dargestellten Bereich mehrere zusätzliche Banden auf. Die Absorption bei  $2780\text{ cm}^{-1}$  kann der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Schwingung des Chloroformliganden zugeordnet werden. Die starke Rotverschiebung dieser Bande verglichen mit freiem Chloroform in der Gasphase ( $\tilde{\nu}(\text{C-H}) = 3034\text{ cm}^{-1}$ ) signalisiert eine durch die Koordination des Chloroformliganden hervorgerufene Aktivierung der C-H-Bindung, deren Ursache und Ausmaß detailliert in Kapitel 3 diskutiert wird.<sup>[312]</sup> Die Banden bei  $1241\text{ cm}^{-1}$  und  $2432\text{ cm}^{-1}$  können der  $\delta(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Schwingung, bzw. dem ersten Oberton dieser Deformationsschwingung zugeordnet werden. Durch die  $^{13}\text{C}$ -, bzw.  $^2\text{H}$ -Markierung des Chloroformliganden wird eine Rotverschiebung der entsprechenden Banden der Streck- und Deformationsschwingungen (**28- $^{13}\text{C}$** :  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(^{13}\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 2754\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(^{13}\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 1238\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_2(^{13}\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 2427\text{ cm}^{-1}$ ; **28-d**:  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 2089\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_2(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 1812\text{ cm}^{-1}$ ) hervorgerufen. Unter der Annahme einer durch die  $^{13}\text{C}$ - und  $^2\text{H}$ -Markierung unbeeinflussten Kraftkonstante der C-H-Bindung und der Gültigkeit der Beschreibung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Schwingung nach dem Hookschen Gesetz (Formel 2.1) sind die Verhältnisse  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(^{13}\text{C-H}\cdots\text{Pt}) / \tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$  und  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) / \tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$  lediglich abhängig vom Verhältnis der reduzierten Massen gemäß  $(\mu_{\text{C-H}} / \mu_{^{13}\text{C-D}})^{1/2}$  und  $(\mu_{\text{C-H}} / \mu_{\text{C-D}})^{1/2}$ . Mit den Atommassen von  $^1\text{H}$  (1,0078 u),  $^2\text{H}$  (2,0141 u),  $^{12}\text{C}$  (12,0107 u) und  $^{13}\text{C}$  (13,0034) können demnach die Verhältnisse  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(^{13}\text{C-H}\cdots\text{Pt}) / \tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 0,997$  und  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) / \tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 0,734$  bestimmt werden.<sup>[151,152]</sup> Die Multiplikation dieser Faktoren mit  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 2780\text{ cm}^{-1}$  von Verbindung **28** ergibt für die Streckschwingung der isotopenmarkierten C-H-Bindungen Werte von  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(^{13}\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 2772\text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 2040\text{ cm}^{-1}$ . Die relativ großen Differenzen zwischen den gemessenen Frequenzen  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(^{13}\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 2754\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 6.8 c)) und  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 2089\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 6.8 d)) und den berechneten Werten deuten darauf hin, dass die vereinfachte Beschreibung der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Schwingung nach dem Hookschen Gesetz aufgrund der Wechselwirkung der koordinierenden C-H-Bindung des Chloroformliganden mit dem Platinfragment ihre Gültigkeit verliert. Durch die zusätzliche C-H $\cdots$ Pt-Wechselwirkung lässt sich die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Schwingung also nicht mehr durch das Modell einer isolierten C-H-Bindung beschreiben.

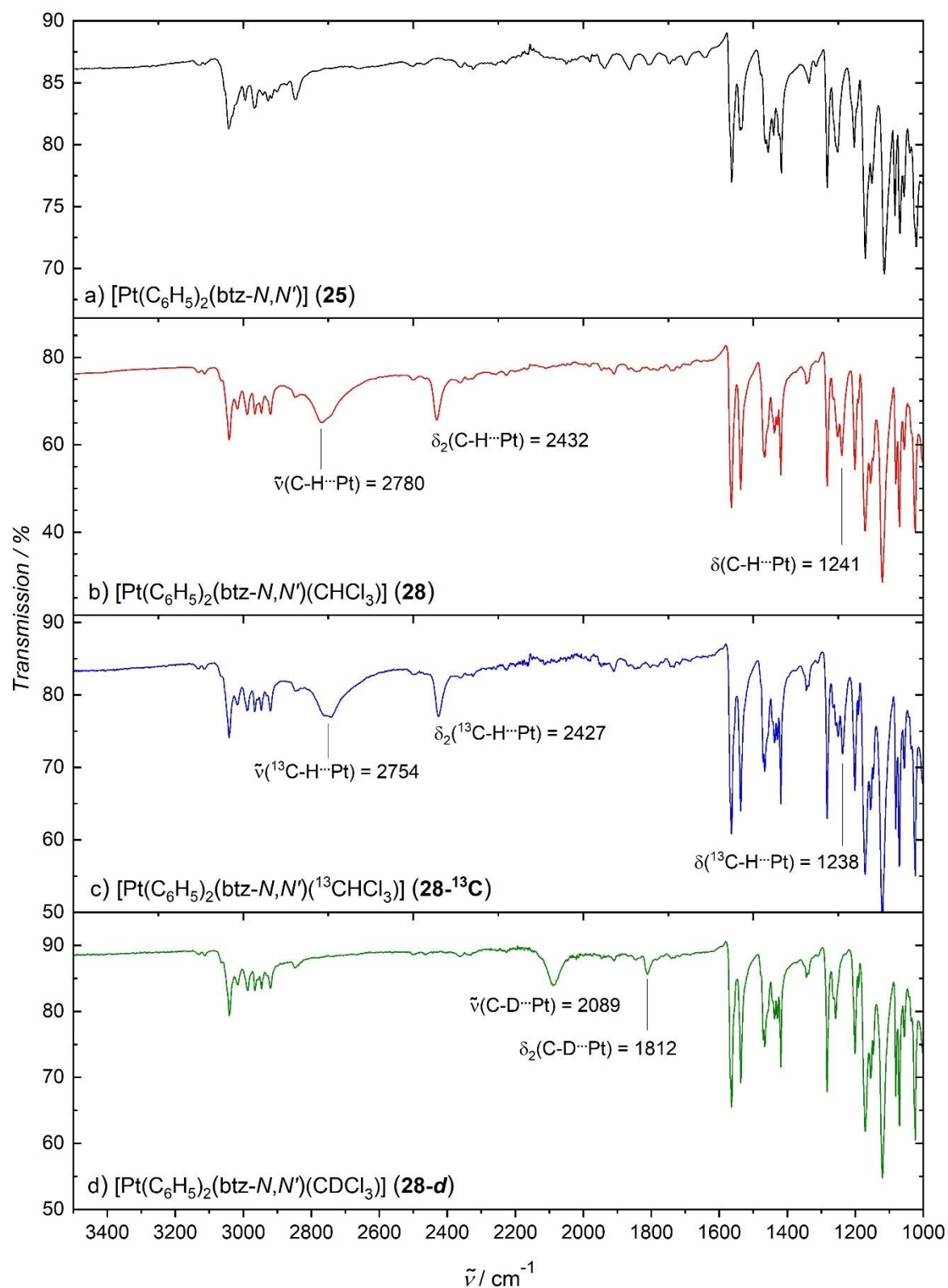
Durch den Vergleich der IR-Spektren von **25**, **28**, **28- $^{13}\text{C}$**  und **28-d** konnten die Banden der Streck- und Deformationsschwingungen der Chloroformliganden eindeutig identifiziert werden. Analog zu diesem

Beispiel wurden auch die Spektren der  $\sigma$ -Trichlormethan-Komplexe **29**, **29-d**, **30**, **30-d**, **31-d**, **44** und **44-d** analysiert.

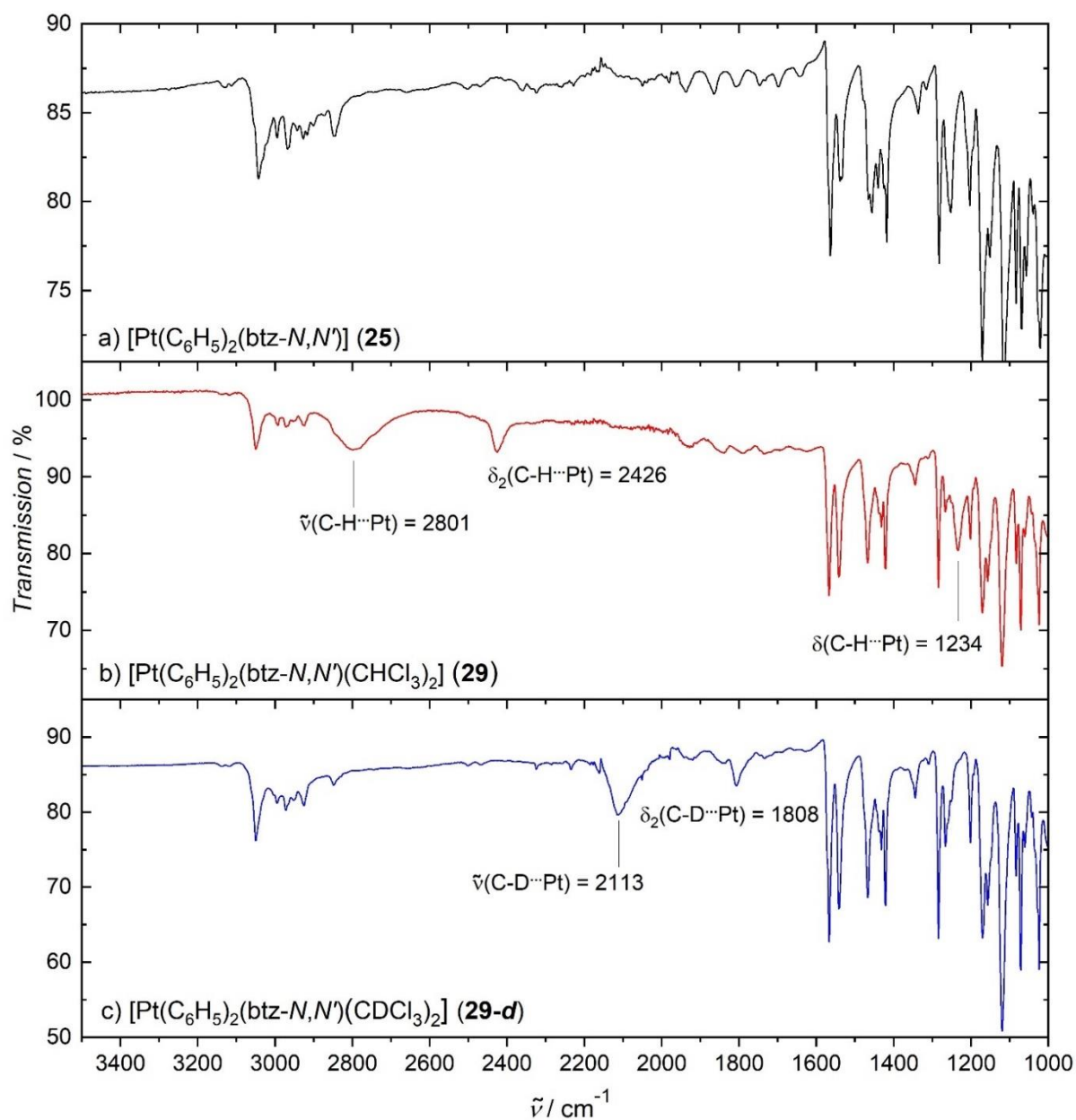
Die eindeutige Identifikation der  $\tilde{\nu}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Frequenzen von **27-CHCl<sub>3</sub>**, **28**, **29**, **30** ( $\tilde{\nu}(\text{C-H}\cdots\text{Pt}) = 2963 \text{ cm}^{-1}$  (**27-CHCl<sub>3</sub>**),  $2780 \text{ cm}^{-1}$  (**28**),  $2801 \text{ cm}^{-1}$  (**29**),  $2841 \text{ cm}^{-1}$  (**30**)) ermöglicht eine direkte Berechnung der  $d(\text{C-H})$ -Abstände der Chloroformmoleküle ( $d(\text{C-H}) = 1,095 \text{ \AA}$  (**27-CHCl<sub>3</sub>**),  $1,114 \text{ \AA}$  (**28**),  $1,112 \text{ \AA}$  (**29**),  $1,107 \text{ \AA}$  (**30**)) anhand der Anwendung der von McKean empirisch ermittelten Formel 3.1 auf die experimentellen IR-Daten. Für die Berechnung des  $d(\text{C-D})$ -Abstands des Chloroformmoleküls von **31-d** steht nur die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Frequenz ( $2133 \text{ cm}^{-1}$ ) zur Verfügung. Gleiches gilt für **44**, bzw- **44-d** ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 2131 \text{ cm}^{-1}$ ), da die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Bande im Spektrum von **44** durch die Absorptionen des TMEDA-Liganden überlagert wird, was eine zweifelsfreie Zuordnung verhindert. Jedoch zeigen die bisherigen Ergebnisse, dass sich die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Frequenzen nicht durch die Multiplikation der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Frequenzen mit dem Faktor  $(\mu_{\text{C-D}} / \mu_{\text{C-H}})^{1/2} = 1,363$  berechnen lassen. Daher ist eine Berechnung der  $d(\text{C-D})$ -Abstände anhand von Formel 3.1 nicht ohne Weiteres möglich. Unter der Annahme, dass die  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Frequenzen Änderungen der C-D-Aktivierung präzise widerspiegeln, kann jedoch trotzdem eine Abschätzung der  $d(\text{C-D})$ -Abstände der Chloroformliganden von **31-d** und **44-d** anhand von Formel 6.1 erfolgen:

$$d(\text{C} - \text{D}) = 1,3982 \text{ \AA} - 0,0001023 \frac{\text{\AA}}{\text{cm}^{-1}} \cdot \{ \tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C} - \text{H})_{\text{Ref}} - 1,363 [ \tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C} - \text{D})_{\text{Ref}} - \tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C} - \text{D}) ] \} \quad (6.1)$$

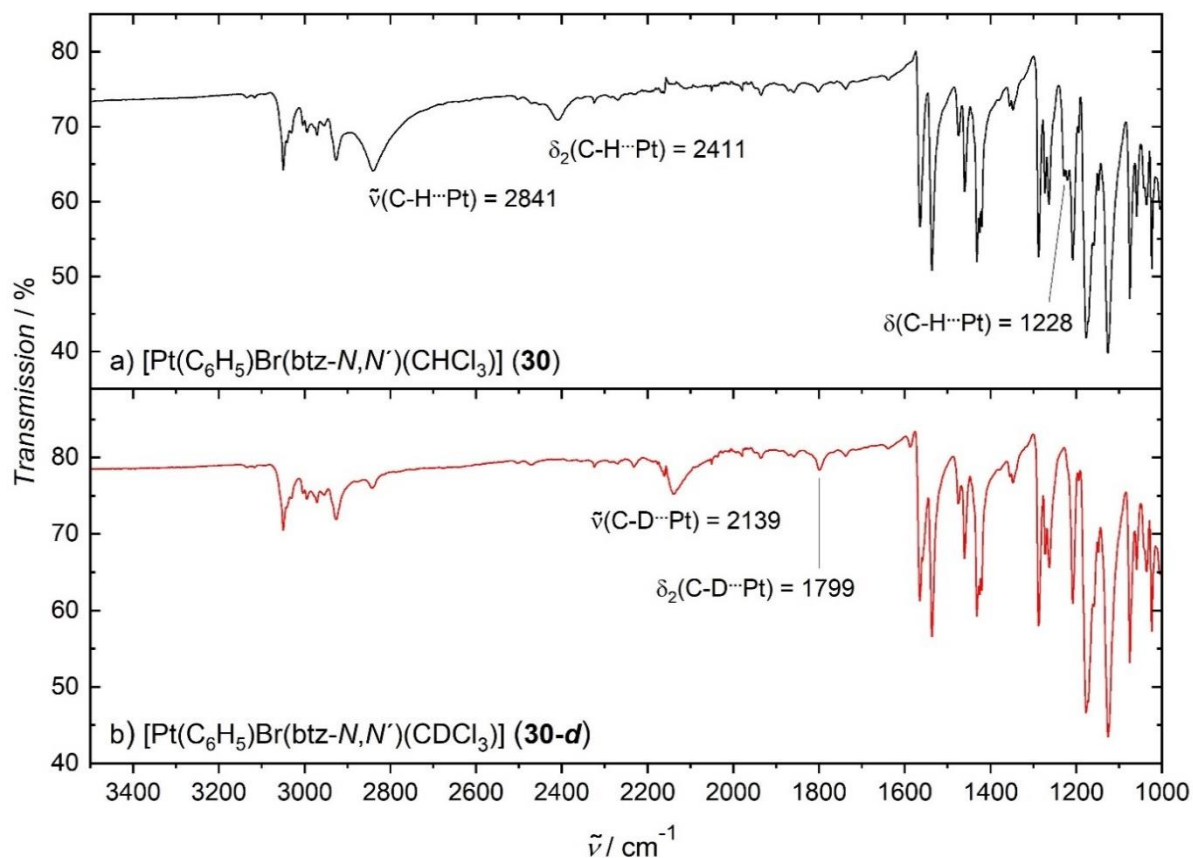
Diese Modifikation von Formel 3.1 ermöglicht die Berechnung des  $d(\text{C-D})$ -Abstands anhand der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Frequenz, da hierdurch ein Bezug zur  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})_{\text{Ref}}$ -Frequenz einer Referenzverbindung hergestellt wird, deren  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})_{\text{Ref}}$ -Frequenz ebenfalls bekannt ist. Für die Berechnung der  $d(\text{C-D})$ -Abstände von **31-d** und **44-d** eignet sich in erster Linie **30** ( $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt}) = 2139 \text{ cm}^{-1}$ ) als Referenzverbindung. Aufgrund der geringen Unterschiede der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})$ -Frequenz von **30** verglichen mit **31-d** und **44-d** werden hierdurch mögliche Fehler minimiert. Durch die Multiplikation mit dem Faktor  $(\mu_{\text{C-D}} / \mu_{\text{C-H}})^{1/2} = 1,363$  spiegelt der Term  $1,363 \cdot [\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})_{\text{Ref}} - \tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-D}\cdots\text{Pt})]$  die zu erwartende Differenz der  $\tilde{\nu}_{\text{is}}(\text{C-H}\cdots\text{Pt})$ -Werte der Referenzverbindung und der Probe nach dem Hookschen Gesetz wider. Im Gegensatz zur Berechnung der  $d(\text{C-D})$ -Abstände mittels Formel 3.1 ist hierbei nur noch von einem sehr geringen Fehler auszugehen. Für die Verbindungen **31-d** und **44-d** ergeben sich nach Formel 6.1 Werte von  $d(\text{C-D}) = 1,108 \text{ \AA}$  und  $1,109 \text{ \AA}$ .



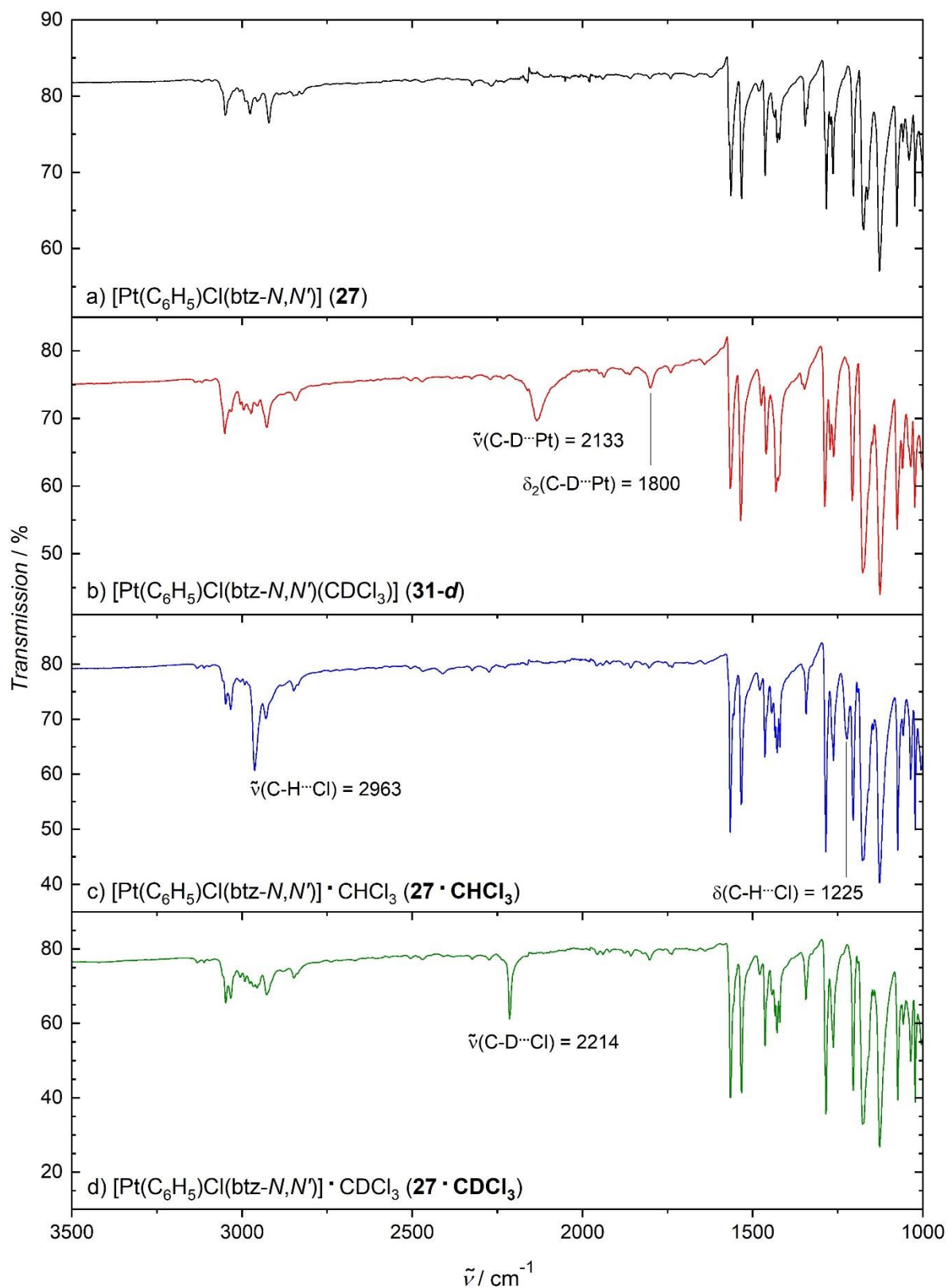
**Abbildung 6.8:** IR(ATR)-Spektren der Verbindungen a) **25**, b) **28**, c) **28-<sup>13</sup>C** und d) **28-d** im Bereich von 3500-1000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 6.9:** IR(ATR)-Spektren der Verbindungen a) **25**, b) **29** und c) **29-d** im Bereich von 3500-1000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 6.10:** IR(ATR)-Spektren der Verbindungen a) **30** und b) **30-d** im Bereich von 3500-1000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 6.11:** IR(ATR)-Spektren der Verbindungen a) **27**, b) **31**, c) **27**·**CHCl**<sub>3</sub> und d) **27**·**CDCl**<sub>3</sub> im Bereich von 3500-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

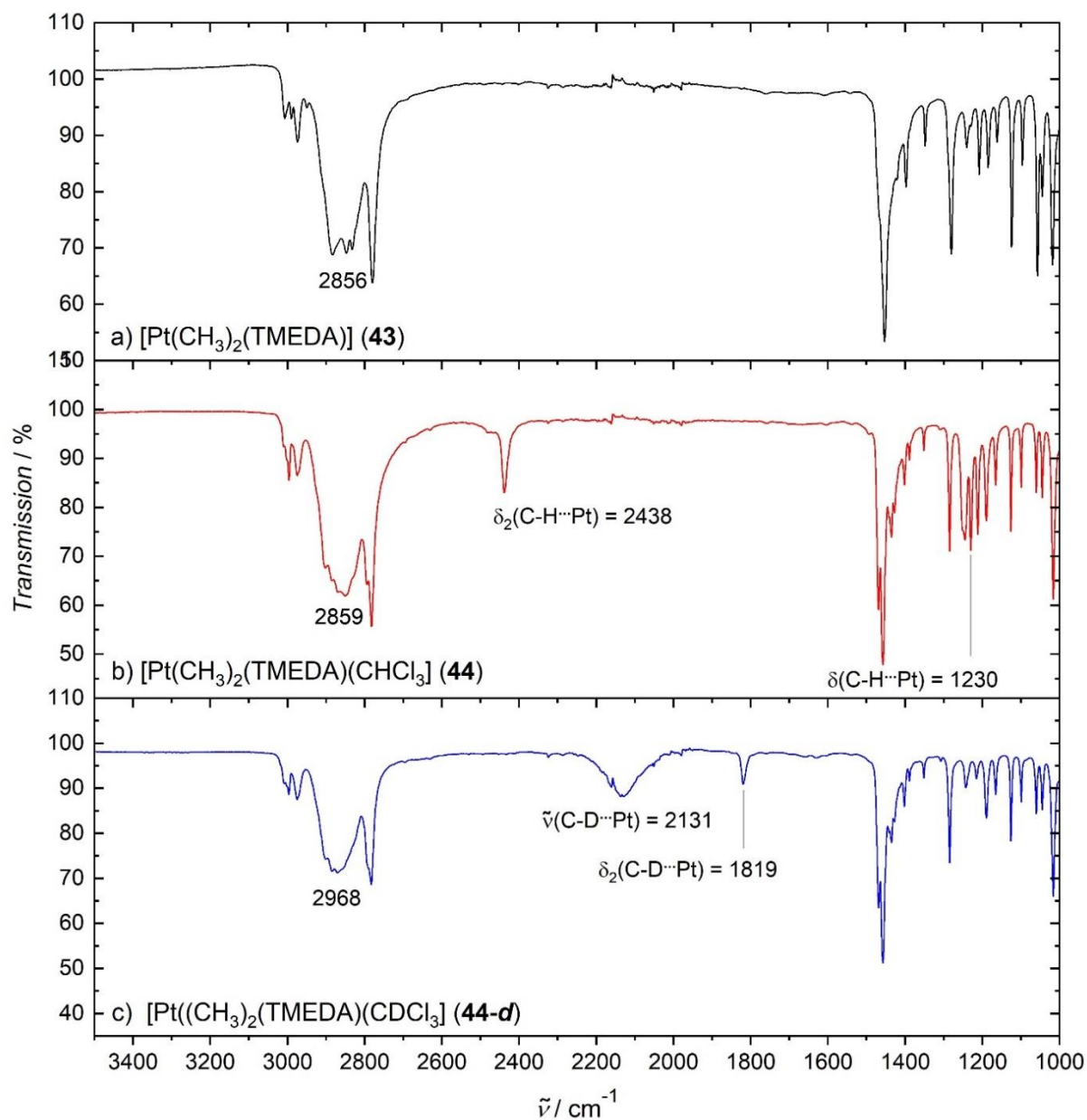
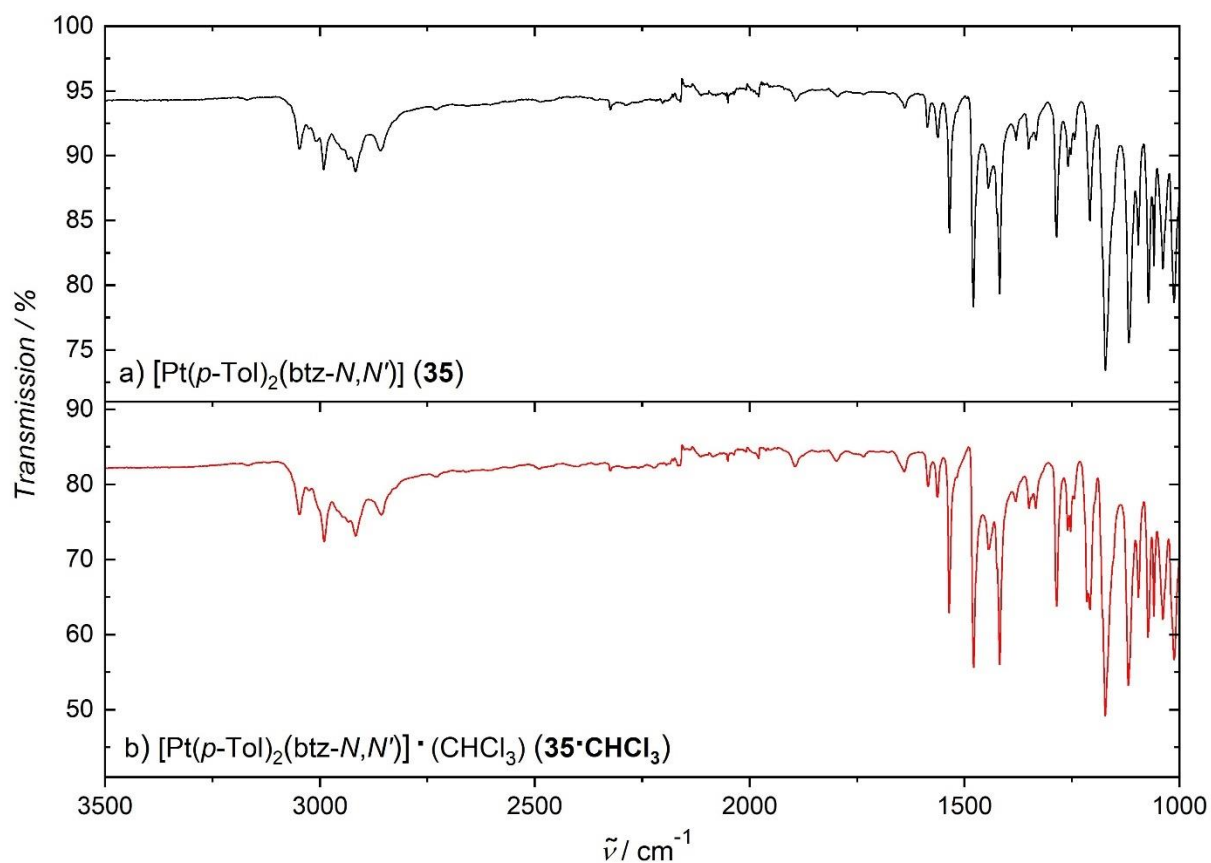


Abbildung 6.12: IR(ATR)-Spektren der Verbindungen a) **43**, b) **44**, und c) **44-d** im Bereich von 3500-1000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 6.13:** IR(ATR)-Spektren der Verbindungen a) **35** und b) **35**· $\text{CHCl}_3$  im Bereich von 3500-1000  $\text{cm}^{-1}$ .



## 6.2 Kristallographische Daten und experimentelle Details der Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen erfolgten mit einem *Bruker* SMART-APEX-Diffraktometer (*Incoatec*  $\text{I}\mu\text{S}$ -(Ag- $K_\alpha$ )-Röntgenquelle mit Montel Multilayer-Optik,  $\lambda = 0,56087 \text{ \AA}$ , FWHM =  $90 \text{ }\mu\text{m}$ ), ausgestattet mit einem D8-Goniometer und einem APEX II CCD-Detektor.

### 6.2.1 Hydrosilanmangan-Komplexe

Kristalle der Verbindungen **3-6** wurden für die strukturelle Charakterisierung mittels Einkristallröntgendiffraktion in einer *MBraun*-Argonbox gehandhabt. Nachdem ein geeigneter Kristall identifiziert worden war, wurde dieser mit perfluorierten Polyether auf einem *MiTenGen* MicroLoop fixiert und unter Schutzatmosphäre zum Diffraktometer gebracht. Als Transportgefäß diente hierzu ein eigens für diese Zwecke angefertigter Kupferblock mit entsprechenden Aussparungen und einem ebenfalls aus Kupfer angefertigten Gegenstück, welche durch die Verwendung von etwas Schliff fett luftdicht miteinander verschlossen werden konnten. Der MicroLoop wurde samt Kristall so schnell wie möglich im bereits laufenden Stickstoffstrom auf dem *Huber* Goniometerkopf befestigt und anschließend auf  $T = 100(2) \text{ K}$  gekühlt. Zur Datenkollektion wurden  $\omega$ -Scans ( $180^\circ$ ) mit einer Schrittweite von  $0,5^\circ$  bei einem Detektorabstand von  $6 \text{ cm}$  durchgeführt.

Für die Indizierung der Elementarzelle und für die Integration der Reflexe wurde das *APEX2*-Programm von *Bruker* und *SAINT* verwendet.<sup>[313]</sup> Die Skalierung und eine multi-scan Absorptionskorrektur wurden mit dem Programm *SADABS-2014/2* durchgeführt.<sup>[314]</sup> Alle relevanten Parameter der Datenreduktionen zu den Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **3-6** sind den Tabellen 6.2 und 6.3 zu entnehmen.

Die Strukturmodelle von **3-6** wurden mit *Olex2* und dem Programm *SHELXS* anhand direkter Methoden gelöst und mit *SHELXL-2018/3* mittels der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert.<sup>[315–319]</sup> Die atomaren Auslenkungsparameter aller Atome, außer die der Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert. Das verbrückende Wasserstoffatom konnte für alle Strukturmodelle durch ein Restelektronendichtemaximum in der Differenz-Fouriersynthesekarte lokalisiert und frei verfeinert werden. Alle anderen Wasserstoffatome wurden mit dem entsprechenden *HFIX*-Befehl auf die durch Geometrieoptimierung berechneten Positionen gesetzt und mit den vom benachbarten Kohlenstoff abgeleiteten Temperaturfaktoren versehen ( $U_{\text{H}} = 1,5 U_{\text{C},sp^3}$ ,  $U_{\text{H}} = 1,2 U_{\text{C},sp^2}$ ).

Das Strukturmodell von **5** wies anschließend einen Flack-Parameter von  $x = -0,017(4)$  auf. Ein negativer Flack-Parameter ist allerdings physikalisch nicht sinnvoll, weshalb diese Struktur nicht als Inversionszwilling verfeinert wurde.

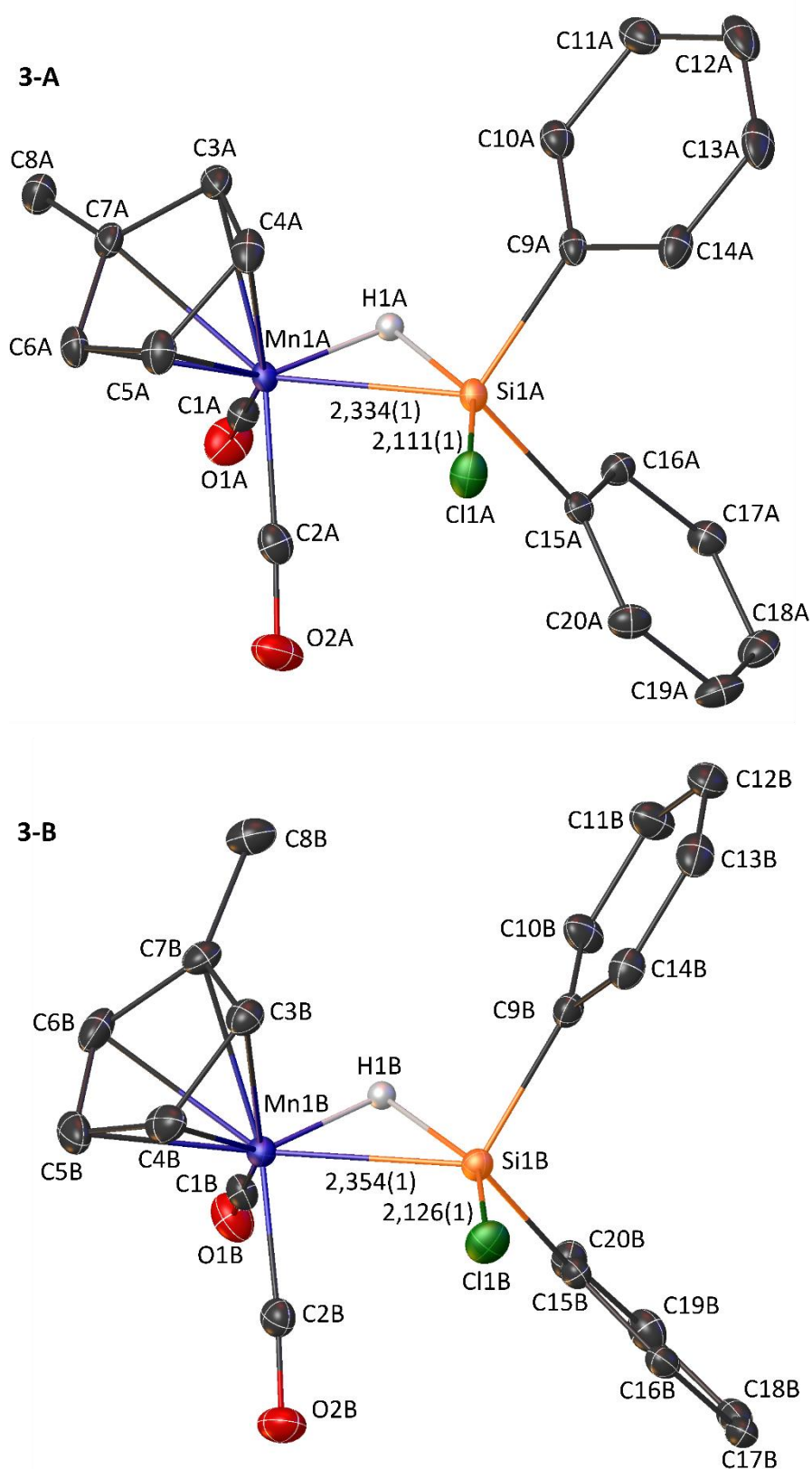
Das Strukturmodell von **6** wies hingegen einen positiven Flack-Parameter von  $x = 0,013(3)$  auf. Da dieser Wert nur geringfügig größer null ist, wurde auch diese Struktur nicht als Inversionszwilling verfeinert. Eine *TWIN/BASF*-Verfeinerung mit einem initialen *BASF* =  $0,2$  konvergierte zu *BASF* =  $0,019(13)$ , welcher innerhalb der dreifachen Standardabweichung liegt und daher nicht berücksichtigt wurde.

Verbindung	3	4
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> ClMnO <sub>2</sub> Si	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> BrMnO <sub>2</sub> Si
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	408,82	453,28
Dimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0,261 × 0,242 × 0,112	0,154 × 0,15 × 0,029
<i>F</i> <sub>000</sub>	1680,0	1824,0
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
<i>Z</i>	8	8
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> [Å]	8,8173(4)	8,8595(4)
<i>b</i> [Å]	28,9611(14)	29,1159(14)
<i>c</i> [Å]	14,7406(7)	14,7105(7)
<i>β</i> [°]	103,7243(17)	103,6323(18)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3656,7(3)	3687,7(3)
<i>λ</i> [Å]	0,56087	0,56087
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,485	1,633
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	0,491	1,573
<i>θ</i> -Bereich [°]	1,110-23,617	1,104-23,646
Miller-Indices	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -35 ≤ <i>k</i> ≤ 41, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -41 ≤ <i>k</i> ≤ 41, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
<i>I</i> / <i>σ(I)</i>	29,0	30,9
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,7	0,7
Gemessene Reflexe	87765	117180
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> )	9339	9373
Parameter (restrains)	461 (0)	461(0)
<i>GooF</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,021	1,016
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2 <i>σ(I)</i> )	0,0315	0,0255
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0415	0,0369
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 <i>σ(I)</i> )	0,0709	0,0532
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0760	0,0571
Max./Min. in <i>Δρ</i> [e Å <sup>3</sup> ]	0,47/-0,38	0,47/-0,40

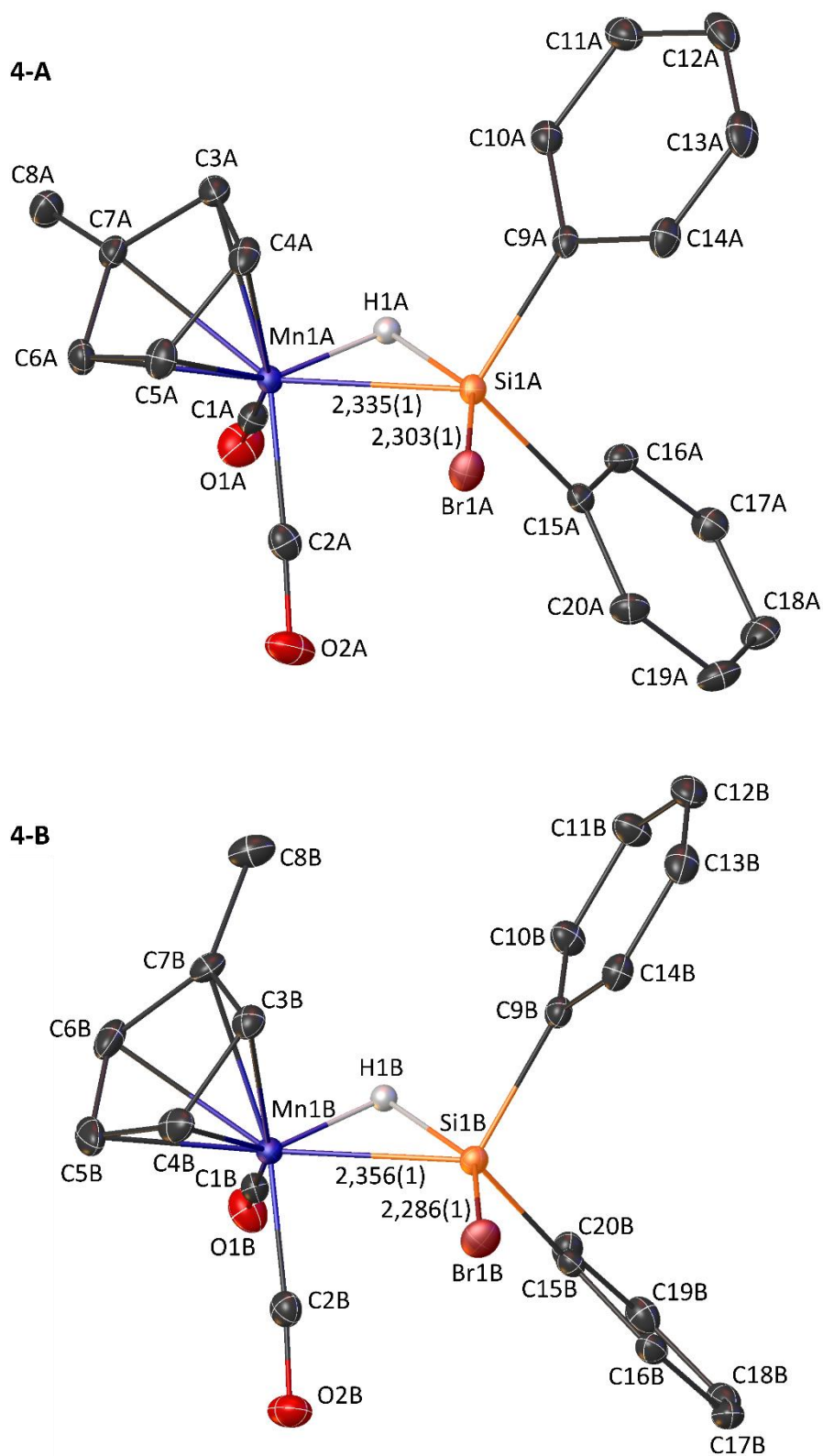
**Tabelle 6.2:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zu den Röntgenbeugungsstudien von **3** und **4**.

Verbindung	5	6
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> IMnO <sub>2</sub> Si	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> Si
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	500,27	367,17
Dimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0,240 × 0,205 × 0,180	0,308 × 0,268 × 0,255
<i>F</i> <sub>000</sub>	984,0	744,0
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> [Å]	15,1581(8)	8,3633(2)
<i>b</i> [Å]	16,4518(8)	8,5254(2)
<i>c</i> [Å]	7,6273(4)	21,5200(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1902,08(17)	1534,39(6)
<i>λ</i> [Å]	0,56087	0,56087
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,747	1,589
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	1,260	0,661
<i>θ</i> -Bereich [°]	1,441-41,888	2,028-37,696
Miller-Indices	-36 ≤ <i>h</i> ≤ 35, -39 ≤ <i>k</i> ≤ 39, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -46 ≤ <i>l</i> ≤ 45
<i>I</i> /σ( <i>I</i> )	53,2	58,6
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,42	0,46
Gemessene Reflexe	311854	184371
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ)	24600	15838
Parameter (restrains)	232 (0)	187 (0)
<i>GooF</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,011	1,181
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0213	0,0309
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0254	0,0333
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0481	0,0762
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0501	0,0773
Max./Min. in Δ <i>ρ</i> [e Å <sup>3</sup> ]	1,34/-1,16	1,33/0,64
Flack-Parameter	-0,019(4)	0,013(3)

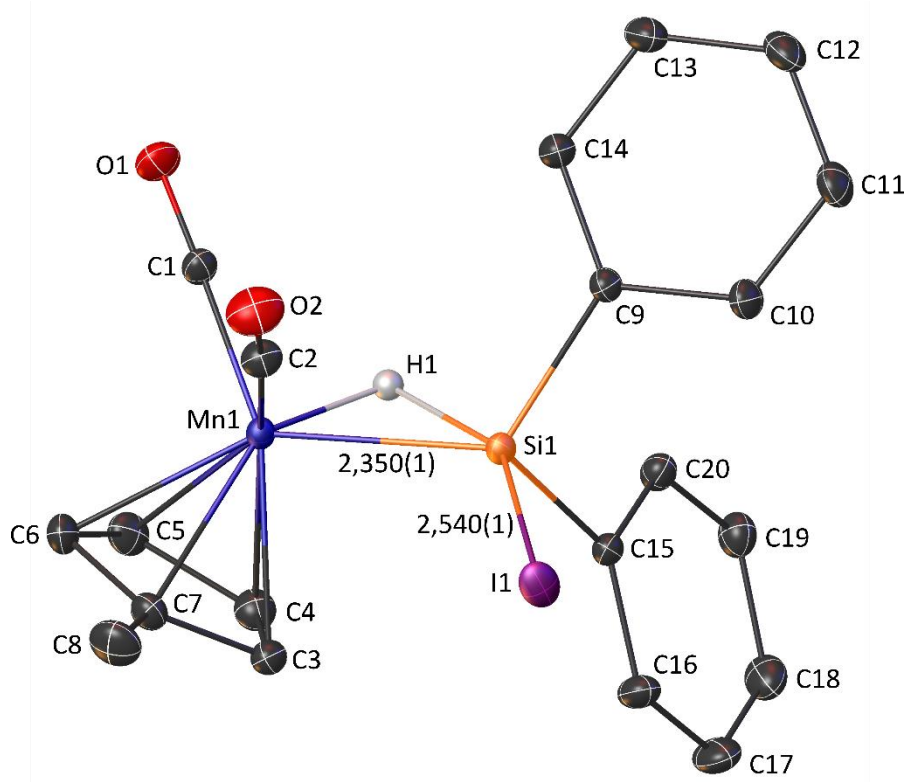
**Tabelle 6.3:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zu den Röntgenbeugungsstudien von 5 und 6.



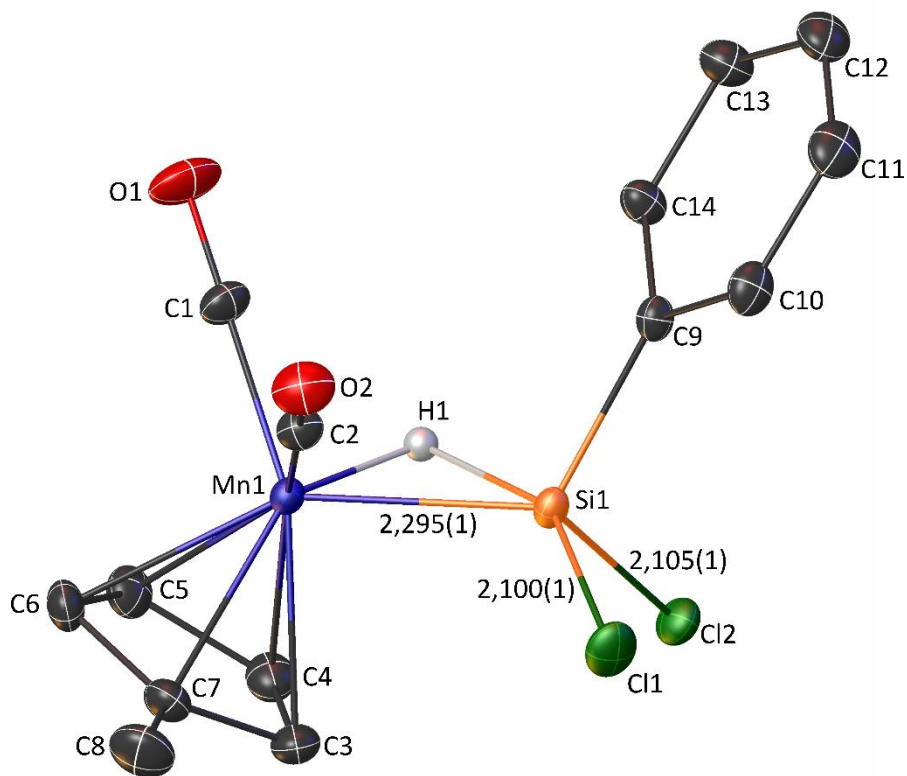
**Abbildung 6.14:** Strukturmodell der beiden unabhängigen Moleküle von **3** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Die Mangan-Silizium- und Silizium-Chlor-Abstände sind in Ångström angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome außer H1A und H1B nicht dargestellt.



**Abbildung 6.15:** Strukturmodell der beiden unabhängigen Moleküle von **4** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Die Mangan-Silizium- und Silizium-Brom-Abstände sind in Ångström angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome außer H1A und H1B nicht dargestellt.



**Abbildung 6.16:** Strukturmodell von **5** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Die Mangan-Silizium- und Silizium-Iod-Abstände sind in Ångström angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome außer H1 nicht dargestellt.



**Abbildung 6.17:** Strukturmodell von **6** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Die Mangan-Silizium- und Silizium-Chlor-Abstände sind in Ångström angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome außer H1 nicht dargestellt.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mn1A	8143,8(2)	6494,8(2)	4843,3(2)	10,14(5)
Si1A	5462,4(4)	6374,8(2)	4309,2(3)	10,89(7)
Cl1A	5090,6(4)	5875,4(2)	3221,5(3)	18,52(7)
O1A	9251,7(14)	6599,9(4)	6879,2(8)	24,1(2)
O2A	7974,2(14)	5507,3(4)	5247,3(9)	26,0(3)
C1A	8815,1(16)	6564,2(5)	6084,2(11)	15,6(3)
C2A	8000,4(17)	5895,1(5)	5076,0(10)	16,5(3)
C3A	8561,9(16)	7094,2(5)	4068,4(10)	16,4(3)
C4A	7927,5(17)	6727,1(6)	3451,6(10)	17,9(3)
C5A	8994,3(17)	6352,5(5)	3646,3(10)	17,1(3)
C6A	10261,9(16)	6485,5(5)	4390,6(10)	15,3(3)
C7A	10006,0(16)	6948,8(5)	4644,0(10)	14,3(3)
C8A	11110,3(17)	7236,4(5)	5346,1(11)	19,0(3)
C9A	4176,6(15)	6870,2(5)	3764,4(9)	12,8(3)
C10A	4524,5(17)	7328,5(5)	4035,4(10)	16,0(3)
C11A	3480,5(19)	7686,6(5)	3698,8(11)	20,5(3)
C12A	2061,8(19)	7590,2(6)	3081,5(12)	24,8(3)
C13A	1697,1(18)	7139,5(6)	2804,0(11)	23,4(3)
C14A	2733,2(17)	6783,8(6)	3138,8(10)	18,0(3)
C15A	4449,2(15)	6120,4(5)	5181,3(9)	11,8(2)
C16A	4266,8(16)	6408,3(5)	5914,5(10)	13,7(3)
C17A	3389,3(17)	6272,3(5)	6536,1(10)	15,5(3)
C18A	2673,1(18)	5841,6(5)	6439,9(11)	19,1(3)
C19A	2873,1(19)	5545,6(5)	5738,6(11)	20,5(3)
C20A	3758,7(18)	5682,6(5)	5116,6(10)	16,8(3)
H1A	6760(20)	6754(7)	5066(13)	28(5)
Mn1B	14,49(10)	11,47(10)	10,74(10)	-0,31(7)
Si1B	12,81(18)	11,94(17)	12,38(18)	-0,54(14)
Cl1B	17,64(16)	19,22(17)	24,64(19)	-1,25(14)
O1B	18,6(5)	32,5(6)	18,5(6)	2,5(5)
O2B	33,0(7)	17,3(5)	25,5(6)	5,3(5)
C1B	20,6(7)	16,8(7)	10,7(6)	0,7(5)
C2B	18,7(7)	18,3(7)	14,4(7)	-0,9(5)
C3B	14,9(6)	15,3(7)	18,6(7)	-1,6(5)
C4B	26,1(8)	17,0(7)	20,3(8)	-0,2(6)
C5B	31,9(9)	24,0(8)	13,4(7)	-2,0(6)
C6B	20,1(7)	17,5(7)	22,9(8)	-9,2(6)
C7B	17,1(7)	11,9(6)	20,3(7)	-1,8(5)
C8B	25,3(8)	15,6(7)	29,8(9)	2,2(6)
C9B	14,5(6)	12,6(6)	13,3(6)	-2,7(5)
C10B	14,2(7)	21,0(7)	16,9(7)	3,2(6)
C11B	21,4(8)	20,3(7)	21,4(8)	5,0(6)
C12B	23,8(8)	17,7(7)	18,0(7)	2,1(6)

C13B	15,1(7)	23,2(8)	19,3(7)	-3,8(6)
C14B	13,5(6)	18,8(7)	18,4(7)	-3,6(6)
C15B	16,6(6)	13,4(6)	10,5(6)	1,2(5)
C16B	16,6(7)	14,5(6)	12,5(6)	2,5(5)
C17B	26,5(8)	12,4(6)	12,1(6)	1,3(5)
C18B	24,7(8)	18,4(7)	13,1(7)	2,2(5)
C19B	16,8(7)	25,0(8)	15,3(7)	1,9(6)
C20B	17,6(7)	17,3(7)	16,0(7)	-1,6(5)
H1B	6390(20)	5802(7)	-89(14)	28(5)

**Tabelle 6.4:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **3**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn1A	8,12(9)	12,26(10)	9,76(10)	0,67(7)	1,56(7)	1,26(7)
Si1A	9,01(16)	13,39(17)	10,02(17)	-0,91(13)	1,77(13)	0,03(13)
Cl1A	16,96(16)	22,59(17)	16,43(17)	-7,97(13)	4,78(13)	-2,73(13)
O1A	25,8(6)	31,1(6)	13,0(5)	-0,3(5)	-0,1(4)	-5,4(5)
O2A	29,4(6)	15,3(5)	30,2(7)	2,5(5)	0,9(5)	2,2(5)
C1A	12,2(6)	15,4(7)	19,1(7)	1,9(5)	3,7(5)	-1,5(5)
C2A	14,2(6)	19,8(7)	14,3(7)	-1,3(5)	1,0(5)	2,0(5)
C3A	13,5(6)	18,7(7)	18,9(7)	7,2(6)	7,6(5)	2,2(5)
C4A	13,0(6)	29,5(8)	11,3(6)	5,5(6)	2,9(5)	1,0(6)
C5A	15,7(7)	24,0(7)	12,9(7)	-1,8(6)	6,0(5)	0,0(6)
C6A	10,6(6)	20,9(7)	15,7(7)	0,2(5)	5,5(5)	2,2(5)
C7A	11,3(6)	17,4(7)	15,8(7)	2,8(5)	6,2(5)	-0,4(5)
C8A	14,2(7)	18,9(7)	24,2(8)	-1,1(6)	5,3(6)	-1,9(5)
C9A	9,7(6)	19,4(7)	9,9(6)	2,5(5)	3,6(5)	1,8(5)
C10A	14,2(6)	19,8(7)	13,9(7)	2,3(5)	3,0(5)	2,3(5)
C11A	22,9(8)	19,9(7)	20,8(8)	6,0(6)	9,4(6)	6,3(6)
C12A	19,4(7)	34,5(9)	22,0(8)	13,9(7)	7,6(6)	11,9(7)
C13A	11,5(7)	39,1(9)	17,9(7)	9,2(7)	-0,1(6)	3,8(6)
C14A	13,2(6)	26,6(8)	13,7(7)	2,3(6)	2,2(5)	-2,4(6)
C15A	9,3(6)	13,1(6)	11,8(6)	1,0(5)	0,3(5)	0,9(5)
C16A	13,8(6)	13,3(6)	13,8(6)	0,1(5)	2,9(5)	-1,6(5)
C17A	18,3(7)	15,7(7)	12,8(6)	0,7(5)	4,1(5)	1,5(5)
C18A	21,3(7)	20,9(7)	16,1(7)	4,4(6)	6,3(6)	-3,4(6)
C19A	27,5(8)	14,8(7)	19,0(7)	2,1(6)	5,1(6)	-6,5(6)
C20A	21,9(7)	13,6(6)	14,3(7)	-0,8(5)	2,9(6)	-1,5(5)
Mn1B	14,49(10)	11,47(10)	10,74(10)	-0,31(7)	2,61(8)	1,05(8)
Si1B	12,81(18)	11,94(17)	12,38(18)	-0,54(14)	3,59(14)	-1,17(14)
Cl1B	17,64(16)	19,22(17)	24,64(19)	-1,25(14)	9,21(14)	-5,27(13)
O1B	18,6(5)	32,5(6)	18,5(6)	2,5(5)	4,3(4)	2,2(5)
O2B	33,0(7)	17,3(5)	25,5(6)	5,3(5)	10,6(5)	2,2(5)



C1B	20,6(7)	16,8(7)	10,7(6)	0,7(5)	2,5(5)	0,1(5)
C2B	18,7(7)	18,3(7)	14,4(7)	-0,9(5)	5,7(5)	2,2(5)
C3B	14,9(6)	15,3(7)	18,6(7)	-1,6(5)	4,5(5)	2,5(5)
C4B	26,1(8)	17,0(7)	20,3(8)	-0,2(6)	11,9(6)	3,5(6)
C5B	31,9(9)	24,0(8)	13,4(7)	-2,0(6)	5,5(6)	9,9(7)
C6B	20,1(7)	17,5(7)	22,9(8)	-9,2(6)	0,9(6)	1,5(6)
C7B	17,1(7)	11,9(6)	20,3(7)	-1,8(5)	4,9(6)	1,9(5)
C8B	25,3(8)	15,6(7)	29,8(9)	2,2(6)	10,6(7)	1,0(6)
C9B	14,5(6)	12,6(6)	13,3(6)	-2,7(5)	2,1(5)	-1,0(5)
C10B	14,2(7)	21,0(7)	16,9(7)	3,2(6)	-1,8(5)	-2,5(5)
C11B	21,4(8)	20,3(7)	21,4(8)	5,0(6)	1,0(6)	-2,5(6)
C12B	23,8(8)	17,7(7)	18,0(7)	2,1(6)	0,0(6)	5,0(6)
C13B	15,1(7)	23,2(8)	19,3(7)	-3,8(6)	-1,0(6)	6,6(6)
C14B	13,5(6)	18,8(7)	18,4(7)	-3,6(6)	4,2(5)	0,9(5)
C15B	16,6(6)	13,4(6)	10,5(6)	1,2(5)	3,6(5)	0,9(5)
C16B	16,6(7)	14,5(6)	12,5(6)	2,5(5)	2,9(5)	-0,1(5)
C17B	26,5(8)	12,4(6)	12,1(6)	1,3(5)	3,9(6)	1,9(5)
C18B	24,7(8)	18,4(7)	13,1(7)	2,2(5)	6,0(6)	8,0(6)
C19B	16,8(7)	25,0(8)	15,3(7)	1,9(6)	5,6(5)	2,3(6)
C20B	17,6(7)	17,3(7)	16,0(7)	-1,6(5)	4,6(5)	-1,6(5)

**Tabelle 6.5:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **3**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Mn1A	3211,2(3)	6486,9(2)	4855,6(2)	9,36(5)
Si1A	531,9(5)	6386,4(2)	4328,4(3)	9,97(8)
Br1A	84,7(2)	5860,5(2)	3125,5(2)	15,74(4)
O1A	4348,4(15)	6579,7(4)	6895,9(8)	22,7(3)
O2A	2986,9(15)	5502,2(4)	5231,9(9)	24,2(3)
C1A	3896,8(17)	6548,8(5)	6099,9(11)	13,6(3)
C2A	3034,7(18)	5889,7(6)	5069,9(11)	14,8(3)
C3A	3666,5(18)	7084,5(6)	4092,5(11)	15,1(3)
C4A	3017,4(18)	6725,8(6)	3467,1(11)	16,0(3)
C5A	4054,9(18)	6345,7(6)	3657,2(11)	15,5(3)
C6A	5322,0(17)	6469,4(6)	4404,5(11)	13,9(3)
C7A	5095,6(17)	6930,5(5)	4666,7(11)	13,1(3)
C8A	6206,3(18)	7211,1(6)	5376,9(12)	17,8(3)
C9A	-732,5(16)	6887,8(5)	3802,2(10)	11,0(3)
C10A	-342,7(18)	7339,7(6)	4079,0(11)	13,8(3)
C11A	-1357,6(19)	7703,1(6)	3762,0(12)	17,5(3)
C12A	-2788,5(19)	7619,2(6)	3155,5(12)	20,4(3)
C13A	-3195,3(19)	7172,8(6)	2867,1(12)	20,6(4)
C14A	-2184,7(17)	6812,2(6)	3186,5(11)	15,5(3)
C15A	-476,2(16)	6127,8(5)	5203,4(10)	11,1(3)

C16A	-653,8(18)	6414,8(5)	5936,6(11)	13,2(3)
C17A	-1507,2(18)	6277,3(6)	6569,3(11)	15,3(3)
C18A	-2206,3(19)	5846,5(6)	6478,2(11)	17,3(3)
C19A	-2004(2)	5551,0(6)	5776,6(12)	18,2(3)
C20A	-1148,3(19)	5691,1(5)	5143,0(11)	15,2(3)
H1A	1910(20)	6739(7)	5105(15)	32(6)
Mn1B	1690,5(3)	5860,1(2)	-1069,7(2)	10,83(5)
Si1B	3077,2(5)	6186,6(2)	347,1(3)	10,90(8)
Br1B	5275,5(2)	6519,3(2)	88,3(2)	17,41(4)
O1B	-1675,1(14)	5976,2(4)	-1262,7(8)	20,9(3)
O2B	1832,3(15)	6820,9(4)	-1660,6(9)	21,9(3)
C1B	-368,5(19)	5932,0(5)	-1200,0(11)	14,2(3)
C2B	1784,3(18)	6449,4(6)	-1400,1(11)	15,3(3)
C3B	3636,9(18)	5412,9(5)	-936,4(11)	14,6(3)
C4B	3470(2)	5686,1(6)	-1752,2(12)	17,5(3)
C5B	2004(2)	5583,7(6)	-2354,3(12)	21,0(4)
C6B	1286(2)	5247,4(6)	-1908,3(12)	19,1(3)
C7B	2280,3(18)	5136,3(5)	-1029,1(12)	15,1(3)
C8B	2007(2)	4772,2(6)	-367,8(13)	21,7(4)
C9B	3864,2(17)	5781,7(5)	1352,4(10)	12,1(3)
C10B	2797,6(18)	5507,4(6)	1672,6(11)	15,2(3)
C11B	3257,4(19)	5211,3(6)	2429,1(12)	18,2(3)
C12B	4815,4(19)	5181,2(6)	2891,3(12)	18,5(3)
C13B	5898,3(18)	5450,9(6)	2594,9(12)	17,9(3)
C14B	5427,9(18)	5747,4(5)	1835,8(11)	14,5(3)
C15B	1992,6(18)	6656,2(5)	808,0(10)	11,9(3)
C16B	2647,0(18)	7081,1(5)	1134,1(11)	14,1(3)
C17B	1834(2)	7400,2(5)	1538,3(11)	16,4(3)
C18B	336(2)	7304,3(6)	1614,7(11)	17,3(3)
C19B	-350,6(19)	6889,7(6)	1280,4(11)	16,9(3)
C20B	468,5(18)	6571,6(6)	885,2(11)	14,8(3)
H1B	1500(20)	5815(7)	-75(14)	24(5)

**Tabelle 6.6:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **4**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn1A	8,20(10)	10,44(11)	9,21(10)	0,60(8)	1,59(8)	0,68(8)
Si1A	8,95(18)	11,29(19)	9,59(18)	-0,65(15)	1,99(14)	-0,25(14)
Br1A	15,83(7)	17,67(8)	14,23(7)	-6,34(6)	4,53(5)	-2,79(6)
O1A	24,9(6)	27,3(7)	13,8(6)	0,2(5)	0,5(5)	-4,1(5)
O2A	28,0(7)	13,9(6)	27,5(7)	2,3(5)	0,1(5)	1,9(5)
C1A	11,0(6)	13,3(7)	16,3(7)	1,3(6)	2,8(5)	-1,6(5)
C2A	12,9(7)	17,0(8)	13,3(7)	-1,1(6)	0,7(5)	1,1(6)

C3A	13,4(7)	15,3(8)	17,7(8)	5,3(6)	5,7(6)	1,5(6)
C4A	12,8(7)	24,0(8)	11,8(7)	5,8(6)	3,8(6)	-0,8(6)
C5A	15,1(7)	20,5(8)	12,6(7)	-1,8(6)	7,1(6)	-0,9(6)
C6A	10,2(6)	17,0(8)	15,5(7)	0,9(6)	4,7(6)	1,7(6)
C7A	10,9(6)	15,1(7)	14,2(7)	2,3(6)	4,7(5)	-1,0(5)
C8A	14,5(7)	15,3(8)	23,8(9)	-1,8(6)	4,8(6)	-2,0(6)
C9A	9,1(6)	15,8(7)	8,5(6)	2,5(5)	3,1(5)	0,5(5)
C10A	12,5(7)	17,2(8)	11,7(7)	2,3(6)	2,7(5)	0,9(6)
C11A	19,5(8)	16,2(8)	18,3(8)	4,1(6)	7,3(6)	3,7(6)
C12A	17,4(8)	26,4(9)	18,5(8)	9,6(7)	6,8(6)	9,8(7)
C13A	11,6(7)	33,2(10)	15,2(8)	5,8(7)	-0,3(6)	2,4(7)
C14A	11,8(7)	21,4(8)	12,8(7)	-0,2(6)	1,9(5)	-2,1(6)
C15A	9,0(6)	11,8(7)	12,0(7)	1,5(5)	1,5(5)	1,4(5)
C16A	14,0(7)	11,5(7)	13,7(7)	1,6(6)	2,5(5)	-0,5(5)
C17A	18,0(7)	16,0(8)	12,4(7)	0,9(6)	4,7(6)	1,6(6)
C18A	20,6(8)	18,2(8)	14,3(7)	4,9(6)	6,6(6)	-2,0(6)
C19A	23,6(8)	13,2(8)	17,7(8)	2,3(6)	4,7(6)	-5,3(6)
C20A	19,9(7)	11,9(7)	13,6(7)	-0,5(6)	3,6(6)	-0,7(6)
Mn1B	12,83(10)	9,72(11)	9,70(10)	-0,25(8)	2,21(8)	1,08(8)
Si1B	11,17(18)	10,72(19)	11,07(19)	-0,63(15)	3,12(15)	-1,15(15)
Br1B	15,00(7)	17,21(8)	22,03(8)	-0,98(6)	8,38(6)	-4,83(6)
O1B	15,3(6)	29,4(7)	17,7(6)	1,8(5)	3,4(5)	1,8(5)
O2B	28,2(7)	16,0(6)	23,3(6)	4,6(5)	9,5(5)	2,3(5)
C1B	19,4(7)	12,3(7)	10,1(7)	-0,1(5)	1,5(6)	-0,1(6)
C2B	16,1(7)	17,4(8)	13,3(7)	-0,9(6)	5,4(6)	1,8(6)
C3B	14,0(7)	14,7(7)	15,8(7)	-2,0(6)	4,5(6)	3,0(6)
C4B	23,3(8)	15,2(8)	17,6(8)	-0,7(6)	11,9(6)	3,6(6)
C5B	29,8(9)	21,1(9)	12,2(8)	-2,6(6)	5,2(7)	8,8(7)
C6B	18,9(8)	16,2(8)	19,9(8)	-8,4(6)	0,1(6)	3,4(6)
C7B	17,1(7)	9,6(7)	19,0(8)	-2,2(6)	5,1(6)	2,1(6)
C8B	23,0(8)	13,6(8)	29,8(10)	2,2(7)	9,2(7)	0,6(6)
C9B	12,8(7)	12,3(7)	11,2(7)	-2,2(5)	2,9(5)	0,9(5)
C10B	12,2(7)	17,5(8)	14,8(7)	1,5(6)	0,9(6)	-1,1(6)
C11B	18,7(8)	17,9(8)	17,3(8)	4,7(6)	2,8(6)	-1,4(6)
C12B	20,8(8)	17,1(8)	16,0(8)	2,5(6)	1,3(6)	5,8(6)
C13B	13,4(7)	21,0(8)	17,4(8)	-3,1(6)	-0,1(6)	5,0(6)
C14B	12,5(7)	16,0(8)	15,3(7)	-3,4(6)	3,6(6)	-0,8(6)
C15B	14,5(7)	11,9(7)	9,6(7)	2,0(5)	3,2(5)	1,2(5)
C16B	16,3(7)	13,5(7)	12,4(7)	2,1(6)	3,4(6)	-1,4(6)
C17B	25,6(8)	10,5(7)	13,5(7)	1,1(6)	5,2(6)	0,6(6)
C18B	23,8(8)	16,4(8)	12,4(7)	2,9(6)	6,0(6)	8,3(6)
C19B	15,3(7)	21,7(8)	14,0(7)	1,7(6)	4,3(6)	2,3(6)
C20B	16,0(7)	15,2(8)	13,5(7)	-1,8(6)	4,2(6)	-1,6(6)

**Tabelle 6.7:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **4**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mn1	7110,3(2)	8429,9(2)	3472,6(2)	9,600(10)
Si1	6848,4(2)	7050,9(2)	4082,0(3)	10,38(3)
I1	6532,0(2)	6283,4(2)	1261,2(2)	17,390(10)
O1	6312,4(5)	9620,5(4)	5886,2(10)	18,77(10)
O2	5362,5(5)	8289,1(6)	1812,2(13)	24,00(14)
C1	6617,5(5)	9149,0(5)	4956,5(10)	13,23(9)
C2	6041,4(5)	8321,5(5)	2485,0(11)	14,83(10)
C3	8162,6(5)	7975,4(5)	1866,6(11)	14,17(9)
C4	8531,4(5)	8332,3(6)	3406,8(13)	16,43(11)
C5	8284,3(6)	9161,4(5)	3441,2(13)	17,21(11)
C6	7760,2(6)	9322,6(5)	1921,3(12)	15,90(10)
C7	7688,9(5)	8590,2(5)	933,0(10)	14,41(10)
C8	7233,7(8)	8503,8(8)	-799,7(13)	22,17(16)
C9	5892,9(5)	6747,9(4)	5515,2(10)	12,09(8)
C10	5709,7(6)	5914,7(5)	5716,6(12)	15,94(10)
C11	5087,0(6)	5639,4(6)	6915,9(14)	18,90(13)
C12	4629,7(6)	6198,9(7)	7951,7(15)	20,32(14)
C13	4791,7(6)	7025,6(6)	7761,4(13)	20,07(14)
C14	5418,7(5)	7298,3(5)	6548,5(10)	15,28(10)
C15	7815,1(5)	6479,4(4)	5040,9(10)	11,85(8)
C16	8449,4(6)	6044,2(6)	4100,0(13)	18,09(12)
C17	9147,9(7)	5659,9(7)	4957,8(16)	23,42(17)
C18	9221,3(6)	5698,4(7)	6770,3(15)	21,49(15)
C19	8592,3(6)	6121,4(6)	7737,9(13)	17,63(12)
C20	7899,8(5)	6510,0(5)	6874,8(11)	14,28(9)
H1	7151(17)	7951(18)	5170(40)	40(7)

**Tabelle 6.8:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **5**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn1	11,15(3)	8,06(3)	9,60(3)	-0,10(2)	0,02(3)	-0,51(2)
Si1	12,02(7)	8,54(6)	10,57(6)	-0,50(5)	1,10(5)	-0,61(5)
I1	24,86(2)	14,78(2)	12,520(10)	-4,19(2)	0,18(2)	-5,690(10)
O1	22,1(3)	15,5(2)	18,7(2)	-4,97(18)	2,97(19)	1,52(19)
O2	15,9(2)	30,3(4)	25,8(3)	-4,6(3)	-6,4(2)	1,7(2)
C1	15,5(2)	11,2(2)	13,0(2)	-1,20(17)	0,87(17)	0,07(17)
C2	13,7(2)	16,1(3)	14,7(2)	-1,41(19)	-1,29(18)	0,60(18)
C3	14,1(2)	12,5(2)	15,8(2)	0,01(19)	2,36(18)	0,72(17)
C4	13,1(2)	18,1(3)	18,1(3)	1,0(2)	-1,6(2)	-0,64(18)
C5	16,9(2)	15,5(3)	19,2(3)	-2,6(2)	0,2(2)	-5,2(2)
C6	18,3(3)	11,2(2)	18,2(3)	2,2(2)	3,0(2)	-1,12(19)
C7	15,9(2)	15,2(2)	12,1(2)	1,57(17)	1,43(17)	-0,27(19)

C8	24,9(4)	29,5(5)	12,1(3)	0,7(3)	0,4(2)	0,5(3)
C9	11,6(2)	11,0(2)	13,8(2)	0,68(16)	1,21(15)	-0,59(15)
C10	16,1(3)	11,5(2)	20,2(3)	0,7(2)	2,9(2)	-2,51(18)
C11	16,1(3)	16,5(3)	24,1(3)	5,0(3)	1,9(2)	-3,9(2)
C12	14,6(3)	23,7(4)	22,8(3)	7,8(3)	5,2(2)	0,5(2)
C13	18,3(3)	21,2(3)	20,7(3)	3,6(3)	7,4(2)	4,4(2)
C14	15,6(2)	13,6(2)	16,7(3)	1,03(18)	3,64(18)	1,95(18)
C15	13,0(2)	9,7(2)	12,9(2)	0,39(16)	2,13(16)	0,77(15)
C16	19,0(3)	18,5(3)	16,7(3)	0,4(2)	5,1(2)	6,1(2)
C17	19,7(3)	24,9(4)	25,7(4)	3,4(3)	6,2(3)	10,4(3)
C18	16,1(3)	21,6(4)	26,8(4)	7,3(3)	0,3(3)	4,9(2)
C19	18,1(3)	16,8(3)	18,0(3)	3,6(2)	-2,0(2)	0,5(2)
C20	16,2(2)	13,2(2)	13,5(2)	0,16(18)	-0,08(18)	1,79(18)

**Tabelle 6.9:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von 5.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Mn1	2456,9(2)	4860,9(2)	4036,5(2)	10,90(2)
Cl1	5711,8(3)	2140,7(4)	3651,0(2)	21,43(5)
Cl2	3598,3(4)	1194,8(3)	4839,3(2)	18,25(4)
Si1	3349,4(3)	2319,8(3)	3974,2(2)	11,93(4)
O1	-908,1(12)	5168,4(19)	3653,0(6)	30,0(2)
O2	3380,9(13)	4685,6(14)	2719,0(4)	22,75(16)
C1	404,5(12)	5047,9(15)	3793,9(5)	17,53(15)
C2	3009,9(12)	4724,5(13)	3234,2(5)	15,08(13)
C3	4440,1(14)	5275,9(15)	4636,9(6)	19,28(16)
C4	2999,8(17)	5290,5(15)	4992,1(5)	19,90(17)
C5	2015,6(16)	6506,6(14)	4761,3(6)	19,33(17)
C6	2840,7(15)	7255,5(12)	4261,7(6)	18,57(16)
C7	4348,3(14)	6505,4(13)	4183,6(6)	18,24(16)
C8	5623,4(18)	6960(2)	3731,4(8)	27,2(2)
C9	2165,3(12)	933,8(11)	3484,1(5)	13,15(12)
C10	2826,6(14)	15,7(14)	3007,6(5)	18,08(15)
C11	1900,1(19)	-1085,4(17)	2691,4(6)	23,1(2)
C12	291,7(19)	-1280,8(17)	2840,4(6)	23,3(2)
C13	-393,8(15)	-354,8(16)	3301,3(6)	20,81(18)
C14	533,6(13)	739,3(13)	3618,4(5)	16,01(14)
H1	1750(40)	3380(40)	4290(14)	38(8)

**Tabelle 6.10:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von 6.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn1	10,72(4)	10,26(4)	11,72(4)	0,58(3)	-0,50(4)	1,14(3)
Cl1	11,76(8)	22,44(11)	30,08(13)	2,36(10)	5,61(8)	3,05(7)
Cl2	20,59(10)	16,67(9)	17,49(9)	5,44(7)	-3,43(8)	0,99(7)
Si1	10,50(8)	10,75(8)	14,55(10)	1,58(8)	1,19(7)	1,32(7)
O1	14,2(3)	46,0(7)	29,7(5)	-3,3(5)	-5,0(3)	8,3(4)
O2	22,4(3)	31,7(5)	14,1(3)	2,7(3)	3,0(3)	-1,3(3)
C1	13,2(3)	22,0(4)	17,4(3)	-0,8(3)	-1,1(2)	4,2(3)
C2	14,1(3)	17,5(3)	13,6(3)	2,1(3)	0,2(2)	-0,8(3)
C3	18,4(4)	19,6(4)	19,9(4)	-0,3(3)	-6,8(3)	0,1(3)
C4	26,9(5)	19,2(4)	13,6(3)	0,1(3)	-3,4(3)	-0,5(3)
C5	23,8(4)	16,9(4)	17,3(4)	-4,1(3)	0,9(3)	2,4(3)
C6	23,5(4)	11,0(3)	21,2(4)	-0,5(3)	-1,3(3)	0,5(3)
C7	17,4(4)	16,0(3)	21,3(4)	-0,5(3)	-2,5(3)	-4,2(3)
C8	20,6(5)	30,0(6)	31,1(6)	0,5(5)	1,6(4)	-9,9(4)
C9	14,3(3)	12,0(3)	13,2(3)	0,7(2)	2,2(2)	1,8(2)
C10	20,9(4)	18,6(4)	14,8(3)	-0,9(3)	3,9(3)	4,9(3)
C11	30,7(6)	23,1(5)	15,6(4)	-6,1(3)	-0,1(4)	5,3(4)
C12	29,9(6)	21,2(4)	18,9(4)	-5,5(4)	-5,4(4)	-0,3(4)
C13	19,7(4)	21,6(4)	21,1(4)	-3,2(3)	-1,3(3)	-3,5(3)
C14	14,8(3)	16,2(3)	17,1(3)	-3,0(3)	1,9(3)	-1,3(3)

**Tabelle 6.11:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **6**.

## 6.2.2 Tantalocensilylhydrid-Komplexe

Aufgrund der Luftempfindlichkeit von Tantalocenhydrid-Komplexen wurden die Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b** in einer *MBraun*-Argonbox gehandhabt. Da sowohl die Probenpräparation, als auch die Einkristallstrukturbestimmung dieser Verbindungen auf ähnliche Art und Weise durchgeführt wurde, wird im Folgenden nicht auf die einzelnen Proben eingegangen, sondern die übliche Vorgehensweise exemplarisch geschildert.

Geeignete Kristalle der Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b** wurden für die strukturelle Charakterisierung mittels Einkristallröntgendiffraktion mit perfluorierten Polyether in einer Glaskapillare ( $\varnothing = 0,5$  mm) der Firma *Hilgenberg GmbH* platziert. Anschließend wurde die Kapillare abgeschmolzen und auf einem *Huber* Goniometerkopf befestigt. Die Datenkollektion erfolgte bei  $T = 100(2)$  K durch  $\omega$ -Scans ( $180^\circ$ ) mit einer Schrittweite von  $0,5^\circ$  bei einem Detektorabstand von 6 cm.

Sowohl die Indizierung der Elementarzelle, als auch die Integration der gemessenen Reflexe wurde mit dem *APEX2*-Programm von *Bruker* und *SAINT* durchgeführt.<sup>[313]</sup> Die Skalierung und eine multi-scan Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm *SADABS-2014/2*.<sup>[314]</sup> Alle relevanten Parameter der Datenreduktionen zu den Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **9-11a**, **12b** und **13b** sind den Tabellen 6.12-6.14 zu entnehmen.

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm *Olex2* und *SHELXS* mittels direkter Methoden.<sup>[315–317]</sup> Das Strukturmodell wurde anschließend mit *SHELXL-2018/3* anhand der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert.<sup>[318,319]</sup> Hierbei wurden, abgesehen von den Wasserstoffatomen, anisotrope atomare Auslenkungsparameter berücksichtigt. Die Wasserstoffatome, welche direkte kovalente Bindungen zum Tantalatom aufweisen, konnten für alle Strukturmodelle durch Restelektronendichtemaxima in den Differenz-Fouriersynthesekarten lokalisiert und frei verfeinert werden. Alle anderen Wasserstoffatome wurden mit dem entsprechenden *HFIX*-Befehl auf die durch Geometrieoptimierung berechneten Positionen gesetzt und mit den vom benachbarten Kohlenstoff abgeleiteten Temperaturfaktoren versehen ( $U_H = 1,5 U_{C,sp^3}$ ,  $U_H = 1,2 U_{C,sp^2}$ ).

Die Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von Verbindung **12b** deuten darauf hin, dass es sich hierbei um einen Inversionzwilling handelte. Ein *TWIN/BASF*-Verfeinerung ergab einen *BASF* = 0,445(7).

Verbindung	9a	10a
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> TaSi	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> FSiT
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	496.44	514.43
Dimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0,258 × 0,230 × 0,121	0,297 × 0,156 × 0,1
<i>F</i> <sub>000</sub>	968,0	1000.0
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> [Å]	9,3375(3)	13,5268(8)
<i>b</i> [Å]	15,8437(4)	8,2397(5)
<i>c</i> [Å]	12,5083(3)	16,9202(9)
<i>β</i> [°]	94,3125(9)	98,916(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1845,25(9)	1863,08(19)
<i>λ</i> [Å]	0,56087	0,56087
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,787	1,834
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	3,237	3,212
<i>θ</i> -Bereich [°]	1,640-24,743	2,104-25,558
Miller-Indices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
<i>I</i> / <i>σ</i> ( <i>I</i> )	57,2	48,2
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,67	0,65
Gemessene Reflexe	90838	99283
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> )	5815	6469
Parameter (restrains)	225 (0)	234(0)
<i>Goof</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,051	1,049
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> ))	0,0140	0,0181
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0169	0,0211
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> ))	0,0316	0,0428
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0335	0,0441
Max./Min. in <i>Δρ</i> [e Å <sup>3</sup> ]	0,64/-0,62	1,60/-1,02

**Tabelle 6.12:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zu den Röntgenbeugungsstudien von **9a** und **10a**.

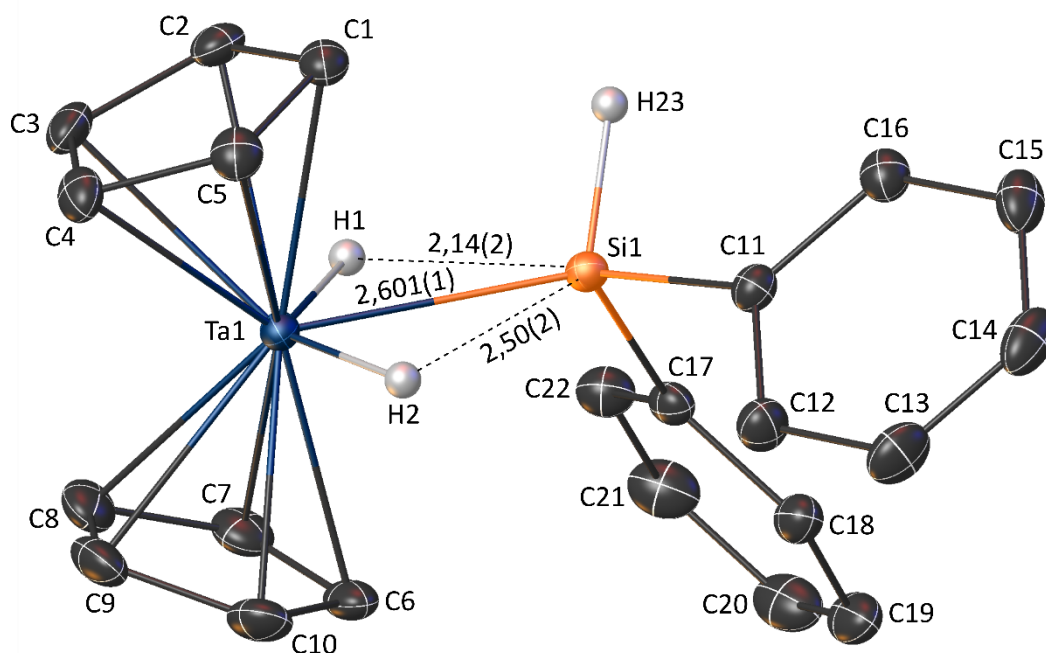


Verbindung	<b>11a</b>	<b>12b</b>
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> ClSiTa	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> SiTa
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	530,88	489,23
Dimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0,242 × 0,175 × 0,173	0,220 × 0,201 × 0,199
<i>F</i> <sub>000</sub>	1032,0	936,0
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub>
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> [Å]	9,4837(2)	9,0863(3)
<i>b</i> [Å]	16,3265(3)	14,5076(4)
<i>c</i> [Å]	12,5063(2)	12,1476(3)
<i>β</i> [°]	98,4449(7)	98,1522(9)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1915,42(6)	1585,12(8)
<i>λ</i> [Å]	0,56087	0,56087
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,841	2,050
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	3,190	3,928
<i>θ</i> -Bereich [°]	1,630-25,558	1,336-25,559
Miller-Indices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
<i>I</i> / <i>σ</i> ( <i>I</i> )	42,6	35,3
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,65	0,65
Gemessene Reflexe	65098	81367
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> )	5882	11936
Parameter (restrains)	233 (0)	378(1)
<i>GooF</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,026	1,022
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> ))	0,0187	0,0176
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0266	0,0180
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> ))	0,0400	0,0402
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0441	0,0406
Max./Min. in <i>Δρ</i> [e Å <sup>3</sup> ]	0,90/-1,35	1,77/-1,12
Flack-Parameter		0.445(7)

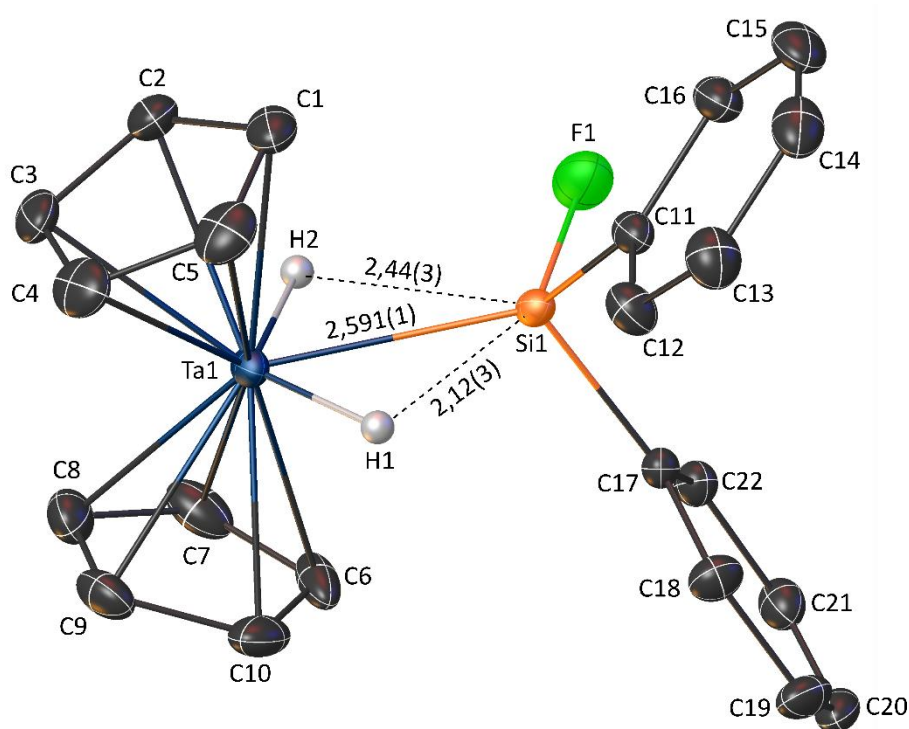
**Tabelle 6.13:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zu den Röntgenbeugungsstudien von **11a** und **12b**.

Verbindung	<b>13b</b>
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> SiTa
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	223,79
Dimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0,258 × 0,128 × 0,124
<i>F</i> <sub>000</sub>	840,0
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
<i>Z</i>	8
<i>T</i> [K]	100(2)
<i>a</i> [Å]	15,9013(4)
<i>b</i> [Å]	13,0609(3)
<i>c</i> [Å]	6,0471(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1255,89(6)
<i>λ</i> [Å]	0,56087
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2,367
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	5,052
<i>θ</i> -Bereich [°]	2,021-25,558
Miller-Indices	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
<i>I</i> /σ( <i>I</i> )	71,1
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,65
Gemessene Reflexe	66456
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ)	2388
Parameter (restrains)	79 (0)
<i>GooF</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,074
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0134
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0143
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0296
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0299
Max./Min. in Δ <i>ρ</i> [e Å <sup>-3</sup> ]	1,62/-0,94

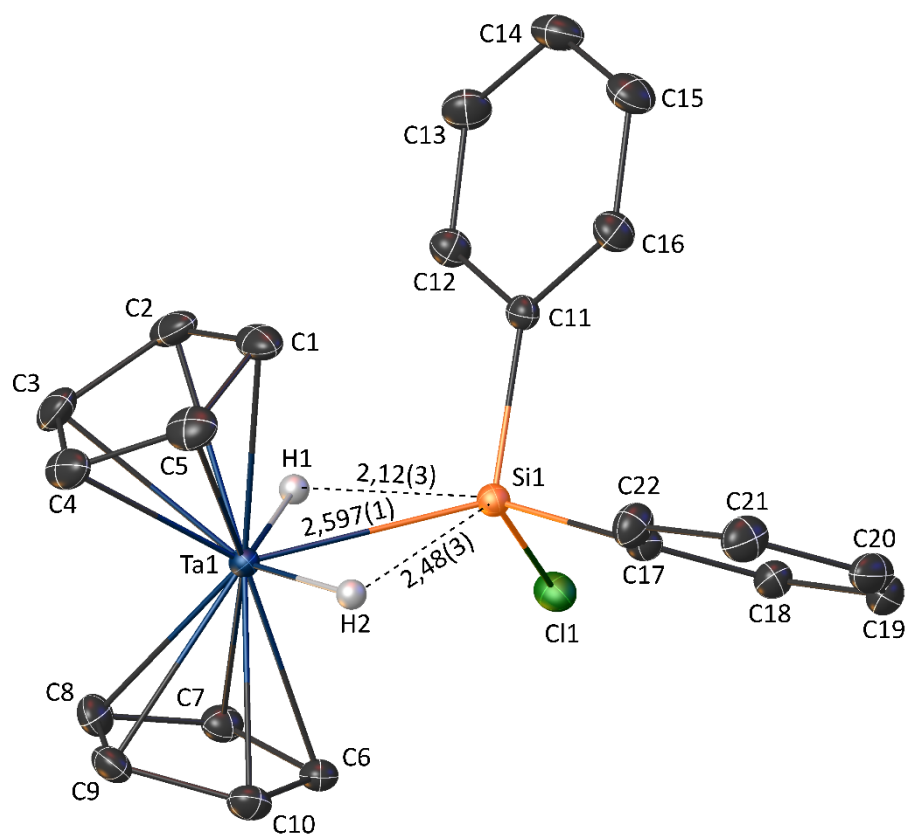
**Tabelle 6.14:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zur Röntgenbeugungsstudie von **13b**.



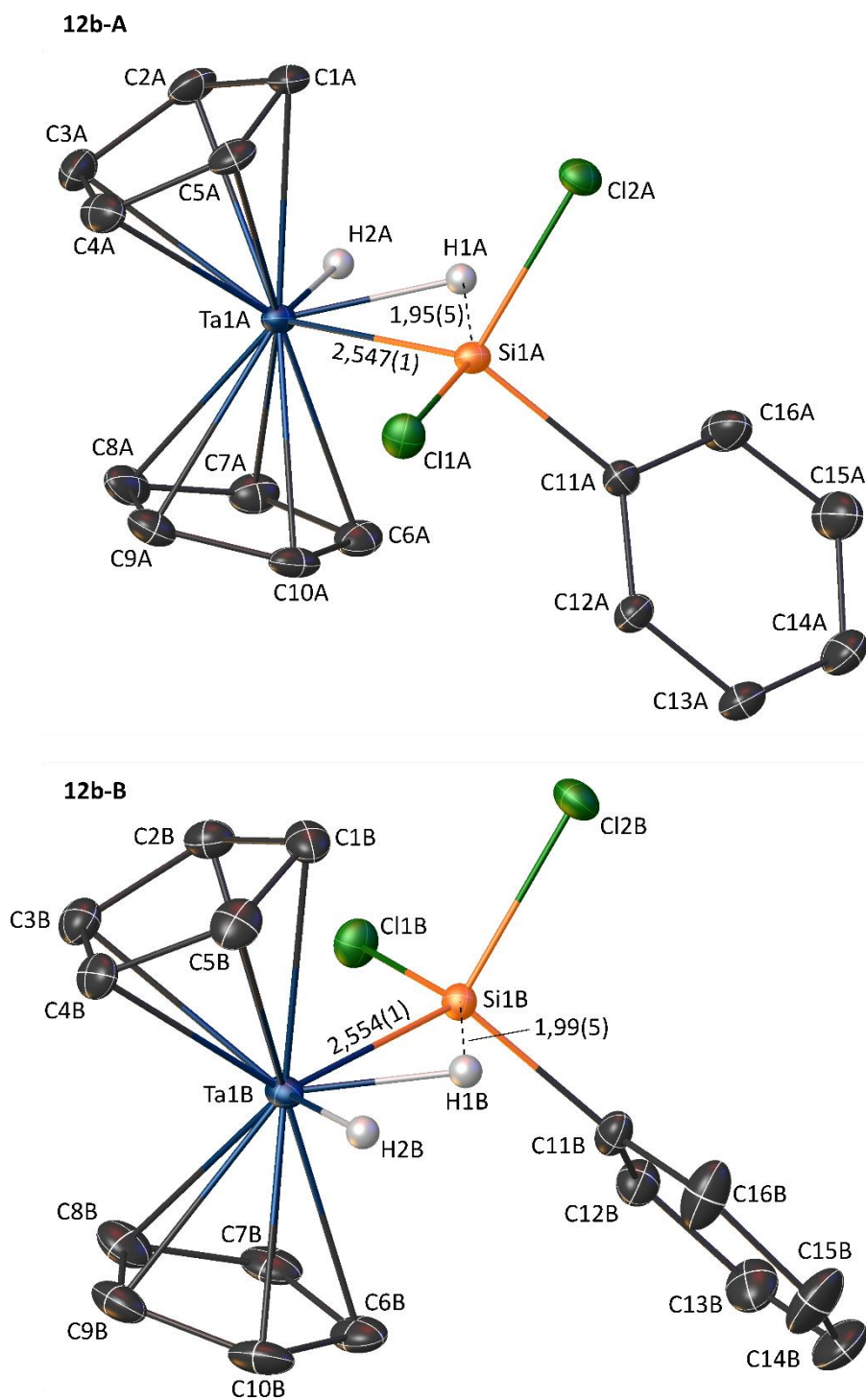
**Abbildung 6.18:** Strukturmodell von **9a** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Die  $d(\text{Ta-Si})$ - und  $d(\text{Si-H})$ -Abstände sind in Ångström angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome außer H1, H2 und H23 nicht dargestellt.



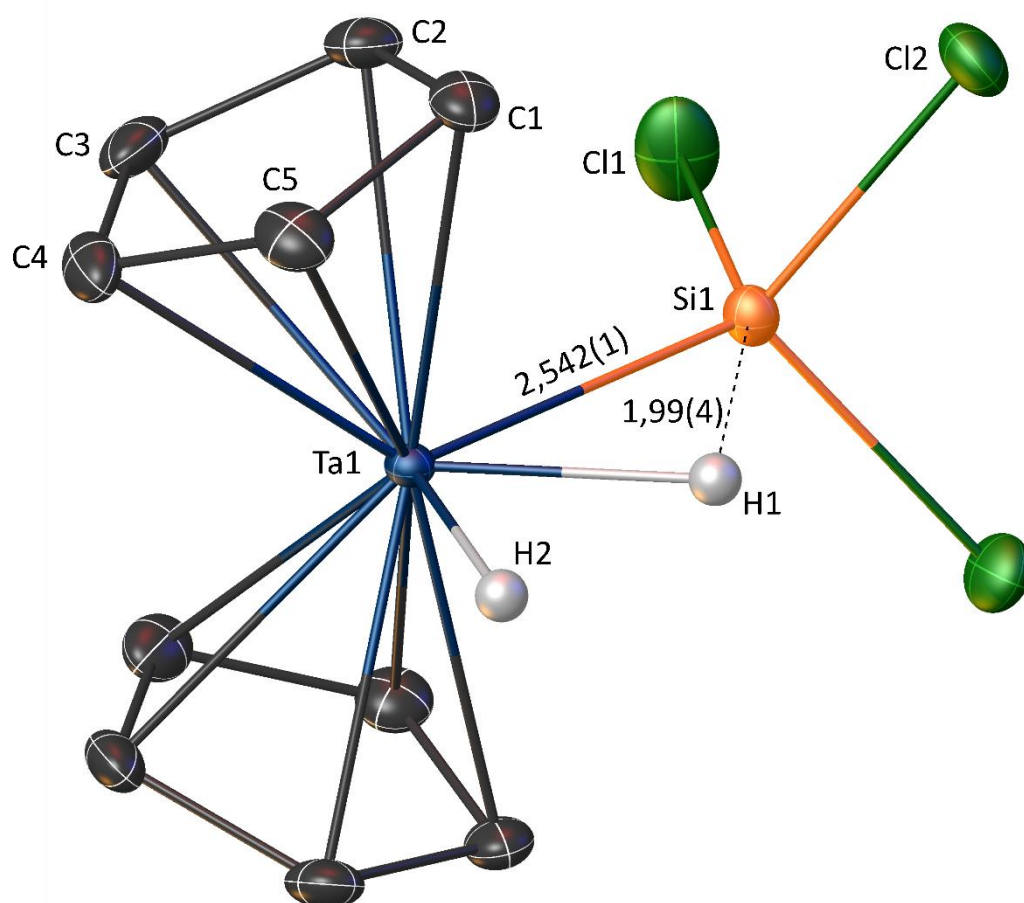
**Abbildung 6.19:** Strukturmodell von **10a** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Die  $d(\text{Ta-Si})$ - und  $d(\text{Si-H})$ -Abstände sind in Ångström angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt.



**Abbildung 6.20:** Strukturmodell von **11a** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Die  $d(\text{Ta-Si})$ - und  $d(\text{Si-H})$ -Abstände sind in Ångström angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt.



**Abbildung 6.21:** Strukturmodell von **12b-A** und **12b-B** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Die  $d(\text{Ta-Si})$ - und  $d(\text{Si-H})$ -Abstände sind in Ångström angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt.



**Abbildung 6.22:** Strukturmodell von **13b** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Die Bezeichnungen der restlichen Atome ergeben sich aus der Spiegelebene in der (Ta1, Si1, Cl1)-Ebene. Die  $d(\text{Ta-Si})$ - und  $d(\text{Si-H})$ -Abstände sind in Ångström angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome außer H1 und H2 nicht dargestellt.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ta1	5205,0(2)	2540,1(2)	5071,5(2)	11,72(2)
Si1	6097,1(4)	3017,4(2)	3245,9(3)	12,49(7)
C1	4162,6(16)	1537,3(9)	3836,5(12)	17,4(3)
C2	5234,6(17)	1102,3(9)	4488,4(13)	18,5(3)
C3	4832,0(17)	1111,7(9)	5551,1(13)	19,8(3)
C4	3496,4(17)	1532,6(9)	5564,3(12)	19,7(3)
C5	3068,9(16)	1792,0(9)	4508,8(12)	18,6(3)
C6	6249,4(18)	3845,1(9)	5660,6(13)	21,3(3)
C7	7129,9(18)	3196,6(10)	6140,0(13)	22,4(3)
C8	6297(2)	2735,6(11)	6833,4(13)	24,9(3)
C9	4915(2)	3109,6(11)	6806,9(13)	25,7(3)
C10	4880,4(19)	3792,8(10)	6093,1(14)	24,6(3)
C11	4881,0(15)	3615,8(9)	2230,4(12)	15,0(2)
C12	4066,5(17)	4303,7(9)	2543,7(13)	19,9(3)
C13	3351,3(18)	4836,1(10)	1797,1(15)	25,1(3)
C14	3405,3(18)	4676,9(10)	710,8(14)	25,5(3)
C15	4153,2(18)	3982,0(11)	375,7(13)	23,4(3)
C16	4880,6(16)	3458,5(9)	1127,1(12)	18,5(3)
C17	7783,8(15)	3705,2(9)	3378,1(11)	15,0(2)
C18	7784,3(17)	4550,8(9)	3042,0(12)	19,1(3)
C19	9013,0(19)	5052,3(10)	3180,3(14)	25,0(3)
C20	10283,2(19)	4717,5(12)	3639,8(15)	28,4(4)
C21	10324,9(17)	3883,2(11)	3970,1(14)	26,0(3)
C22	9087,7(16)	3387,5(10)	3848,8(13)	19,9(3)
H1	6780(20)	2276(13)	4620(17)	27(5)
H2	4060(20)	3160(12)	4418(15)	22(5)
H23	6530(20)	2305(13)	2618(17)	26(5)

**Tabelle 6.15:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **9a**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ta1	12,38(3)	11,19(3)	11,58(3)	-0,08(2)	0,92(2)	-1,33(2)
Si1	12,45(17)	11,70(15)	13,42(17)	-0,57(13)	1,63(13)	0,03(12)
C1	18,5(7)	16,8(6)	16,7(6)	-1,3(5)	-0,5(5)	-5,1(5)
C2	21,0(7)	11,7(6)	22,6(7)	-1,0(5)	-0,6(6)	-2,4(5)
C3	24,8(8)	14,1(6)	20,1(7)	4,7(5)	-2,7(6)	-5,1(5)
C4	20,2(7)	21,5(7)	17,7(7)	2,5(5)	2,8(5)	-7,9(5)
C5	14,5(6)	21,2(7)	19,6(7)	0,4(5)	-1,1(5)	-4,2(5)
C6	28,1(8)	16,4(6)	20,0(7)	-6,3(5)	6,2(6)	-7,8(5)
C7	20,7(7)	26,6(7)	19,3(7)	-8,1(6)	-1,7(6)	-7,0(6)
C8	33,2(9)	26,7(7)	13,9(7)	-2,9(6)	-3,7(6)	-7,7(7)
C9	32,9(9)	28,7(8)	16,6(7)	-8,3(6)	9,1(6)	-10,1(7)

C10	28,8(8)	20,1(7)	25,7(8)	-9,8(6)	8,4(6)	-0,8(6)
C11	13,5(6)	14,2(6)	17,2(6)	1,7(5)	0,9(5)	-1,7(4)
C12	20,9(7)	18,3(6)	20,4(7)	1,5(5)	1,7(6)	2,6(5)
C13	21,6(7)	19,1(7)	34,0(9)	4,5(6)	-1,8(7)	3,6(6)
C14	22,0(8)	23,2(7)	29,7(9)	10,1(6)	-8,5(6)	-5,2(6)
C15	23,2(8)	28,6(8)	17,6(7)	5,1(6)	-4,1(6)	-7,5(6)
C16	16,4(7)	20,5(6)	18,6(7)	0,9(5)	0,4(5)	-3,6(5)
C17	15,1(6)	16,2(6)	14,2(6)	-2,3(5)	4,6(5)	-1,8(5)
C18	21,3(7)	17,5(6)	19,1(7)	-0,4(5)	5,3(6)	-2,7(5)
C19	31,1(9)	20,6(7)	24,3(8)	-2,2(6)	9,3(7)	-10,0(6)
C20	22,9(8)	33,1(9)	30,3(9)	-9,3(7)	8,5(7)	-13,4(7)
C21	14,6(7)	32,8(8)	30,6(9)	-8,2(7)	1,8(6)	-2,7(6)
C22	16,3(7)	20,6(7)	22,9(7)	-3,2(5)	1,4(6)	-0,8(5)

**Tabelle 6.16:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **9a**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ta1	2096,0(2)	8018,4(2)	4977,7(2)	14,38(2)
Si1	2575,6(4)	7287,8(6)	3596,7(3)	14,28(8)
F1	2168,3(11)	8517,8(16)	2866,2(8)	34,4(3)
C1	3358,7(15)	9942(2)	4819,5(12)	25,7(4)
C2	2534,1(17)	10824(2)	5033,9(12)	25,4(4)
C3	2415,1(16)	10335(2)	5810,9(12)	26,5(4)
C4	3160,7(17)	9183(3)	6084,3(12)	29,8(4)
C5	3754,6(15)	8954(3)	5478,5(13)	29,8(4)
C6	880,7(16)	5956(3)	4643,5(12)	30,7(5)
C7	351,5(15)	7346(3)	4835,5(13)	29,6(4)
C8	667,3(16)	7706(3)	5639,2(13)	26,9(4)
C9	1378,8(16)	6537(3)	5961,8(12)	27,2(4)
C10	1504,5(17)	5438(2)	5346,1(14)	30,0(4)
C11	3952,4(14)	7205(2)	3509,3(10)	17,9(3)
C12	4634,0(14)	6215(2)	3998,2(11)	22,9(3)
C13	5626,1(15)	6073(3)	3887,4(13)	28,0(4)
C14	5970,8(16)	6944(3)	3283,1(14)	29,8(4)
C15	5326,1(17)	7962(3)	2802,6(14)	30,2(4)
C16	4328,4(16)	8088(2)	2910,2(12)	24,2(4)
C17	2054,8(12)	5308(2)	3140,6(9)	14,4(3)
C18	2513,9(14)	3810(2)	3334,4(11)	21,2(3)
C19	2098,4(16)	2367(2)	3006,6(13)	25,0(4)
C20	1200,7(16)	2384(2)	2486,0(12)	23,7(4)
C21	717,1(14)	3851(2)	2293,6(11)	22,1(3)
C22	1150,0(13)	5293(2)	2612,5(10)	17,6(3)
H1	2880(20)	6630(40)	4820(18)	41(8)
H2	1449(19)	9010(30)	4224(15)	33(7)

**Tabelle 6.17:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **10a**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.



Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ta1	16,58(4)	15,61(4)	10,65(3)	-1,63(2)	1,17(2)	-3,53(2)
Si1	18,6(2)	12,26(19)	11,60(19)	-0,27(15)	1,10(16)	-1,66(16)
F1	50,0(8)	26,0(6)	26,4(6)	2,4(5)	3,2(6)	2,7(6)
C1	28,0(9)	23,6(9)	27,1(9)	-7,6(7)	9,1(7)	-12,5(7)
C2	33,8(10)	16,7(8)	26,6(9)	-4,4(7)	8,0(7)	-5,4(7)
C3	33,8(10)	23,6(9)	23,4(9)	-11,4(7)	8,4(7)	-9,2(8)
C4	34,3(10)	32,6(10)	19,8(8)	-6,7(8)	-4,6(7)	-11,4(8)
C5	21,7(9)	30,9(10)	34,0(10)	-9,6(8)	-4,5(8)	-6,9(8)
C6	33,4(10)	41,0(12)	21,0(8)	-13,0(8)	14,3(8)	-24,0(9)
C7	18,2(8)	46,0(12)	24,1(9)	8,7(9)	1,7(7)	-8,5(8)
C8	28,7(10)	29,5(10)	25,4(9)	-5,3(8)	13,0(8)	-6,2(8)
C9	31,0(10)	33,9(10)	16,4(8)	4,2(7)	2,8(7)	-11,9(8)
C10	32,7(10)	18,8(8)	42,1(12)	1,8(8)	16,9(9)	-6,2(7)
C11	20,8(8)	19,1(8)	14,1(7)	-2,7(6)	3,3(6)	-6,2(6)
C12	20,3(8)	29,1(9)	19,9(8)	1,6(7)	4,6(6)	-2,4(7)
C13	21,2(9)	35,2(11)	27,8(9)	-3,4(8)	4,3(7)	-2,4(8)
C14	22,3(9)	36,8(11)	32,2(10)	-11,4(8)	10,2(8)	-11,6(8)
C15	31,7(11)	34,0(11)	28,0(10)	-4,0(8)	14,2(8)	-15,7(8)
C16	30,2(10)	23,3(9)	20,4(8)	-0,8(6)	8,2(7)	-7,8(7)
C17	16,3(7)	13,9(7)	13,5(6)	-1,0(5)	3,8(5)	-0,4(5)
C18	20,3(8)	16,6(8)	26,2(8)	0,7(6)	1,6(6)	0,7(6)
C19	27,1(9)	13,5(7)	36,3(11)	-0,9(7)	10,8(8)	-0,5(7)
C20	29,6(9)	18,5(8)	25,5(9)	-7,3(7)	11,8(7)	-9,8(7)
C21	22,5(8)	26,2(9)	17,7(7)	-4,6(7)	3,0(6)	-7,1(7)
C22	19,4(7)	17,9(7)	15,4(7)	-0,6(6)	2,3(6)	-0,5(6)

**Tabelle 6.18:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **10a**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ta1	5327,5(2)	7503,3(2)	10093,7(2)	10,87(2)
Si1	6109,5(5)	6997,2(3)	8301,7(4)	11,43(9)
Cl1	6608,0(5)	7998,1(3)	7298,6(4)	16,79(8)
C1	6409(2)	6236,1(13)	10689,5(16)	21,7(4)
C2	7337(2)	6860,8(14)	11153,2(16)	22,4(4)
C3	6612(2)	7320,7(14)	11855,6(16)	22,8(4)
C4	5249(2)	6963,5(14)	11854,0(16)	22,0(4)
C5	5118(2)	6299,4(13)	11142,4(17)	22,3(4)
C6	4158(2)	8488,5(11)	8879,4(15)	15,4(3)
C7	5260(2)	8908,7(11)	9551,7(15)	16,7(3)
C8	4958(2)	8878,0(12)	10617,4(16)	19,0(4)
C9	3648(2)	8450,5(12)	10614,6(16)	18,0(4)
C10	3144(2)	8218,1(12)	9538,5(16)	17,6(3)
C11	7866,1(19)	6413,1(11)	8471,1(14)	12,9(3)

C12	7961(2)	5599,8(11)	8128,4(16)	17,7(3)
C13	9243(2)	5171,6(12)	8288,9(18)	22,3(4)
C14	10471(2)	5546,6(13)	8796,1(17)	22,6(4)
C15	10416(2)	6351,6(13)	9143,8(17)	20,7(4)
C16	9128(2)	6776,4(11)	8977,9(15)	16,3(3)
C17	4916,5(19)	6354,3(11)	7281,3(15)	14,4(3)
C18	4894(2)	6413,7(12)	6161,7(15)	17,0(3)
C19	4129(2)	5861,4(13)	5450,5(16)	21,0(4)
C20	3382(2)	5226,6(13)	5845,3(17)	22,7(4)
C21	3377(2)	5155,4(12)	6950,2(17)	22,0(4)
C22	4125(2)	5714,8(12)	7653,1(16)	18,8(4)
H1	6870(30)	7749(16)	9650(20)	26
H2	4180(30)	6868(15)	9440(20)	26(7)

**Tabelle 6.19:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **11a**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ta1	11,12(3)	11,76(3)	9,64(3)	0,22(2)	1,25(2)	1,53(2)
Cl1	20,6(2)	13,35(18)	17,49(19)	3,95(15)	6,22(16)	1,26(16)
Si1	12,2(2)	10,7(2)	11,4(2)	0,40(17)	2,00(17)	0,20(17)
C1	27,1(10)	20,6(9)	18,6(9)	7,8(7)	6,8(8)	10,5(8)
C2	17,6(9)	34,0(11)	15,3(8)	8,7(8)	1,9(7)	8,9(8)
C3	21,6(10)	33,8(11)	11,7(8)	2,2(7)	-2,0(7)	4,4(8)
C4	22,0(9)	30,6(11)	14,8(8)	8,0(8)	7,2(7)	7,6(8)
C5	25,1(10)	21,3(9)	21,0(9)	10,0(8)	5,2(8)	0,9(8)
C6	15,5(8)	15,1(8)	15,2(8)	0,8(6)	0,9(6)	4,6(6)
C7	18,0(8)	12,6(8)	19,2(9)	0,7(6)	2,0(7)	1,1(6)
C8	23,9(9)	14,9(8)	17,6(9)	-4,6(7)	1,4(7)	2,2(7)
C9	19,8(9)	16,8(8)	18,4(8)	-0,7(7)	6,1(7)	5,9(7)
C10	13,5(8)	18,0(8)	21,1(9)	0,1(7)	1,8(7)	2,8(6)
C11	14,2(8)	13,7(8)	11,3(7)	0,8(6)	3,2(6)	1,4(6)
C12	20,0(9)	13,1(8)	19,9(9)	-1,3(7)	3,1(7)	0,4(7)
C13	25,8(10)	14,2(8)	27,3(10)	-0,2(7)	5,2(8)	4,8(7)
C14	19,6(9)	21,5(10)	27,5(10)	4,8(8)	6,5(8)	7,7(8)
C15	14,6(8)	22,2(9)	25,0(10)	2,0(8)	2,3(7)	0,1(7)
C16	15,9(8)	14,6(8)	18,6(8)	-0,1(6)	3,2(7)	0,1(6)
C17	13,3(8)	14,9(8)	14,7(8)	-0,6(6)	0,3(6)	2,0(6)
C18	15,8(8)	19,3(9)	15,4(8)	-0,6(7)	0,8(6)	1,9(7)
C19	22,2(10)	23,4(10)	15,9(9)	-3,0(7)	-2,2(7)	5,2(8)
C20	22,1(10)	18,2(9)	24,8(10)	-6,8(8)	-6,7(8)	2,7(7)
C21	22,9(10)	17,0(9)	24,6(10)	-1,4(7)	-1,6(8)	-3,3(7)
C22	21,9(9)	16,3(8)	17,1(8)	-0,2(7)	-0,5(7)	-3,1(7)

**Tabelle 6.20:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **11a**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ta1A	-82,1(2)	4998,8(2)	6742,5(2)	10,76(3)
Cl1A	1245,8(10)	3056,4(7)	4815,6(8)	17,35(17)
Cl2A	3721,3(9)	4648,5(7)	5565,2(8)	16,55(16)
Si1A	1388,2(11)	4499,7(7)	5208,8(8)	11,80(18)
C1A	2229(4)	4921(3)	7951(3)	17,8(7)
C2A	1177(5)	5274(3)	8602(3)	20,4(8)
C3A	82(4)	4587(4)	8663(3)	23,4(8)
C4A	465(5)	3803(3)	8064(4)	20,6(8)
C5A	1797(4)	3998(3)	7632(3)	18,3(7)
C6A	-1830(4)	5464(3)	5194(4)	18,9(8)
C7A	-2419(4)	5751(3)	6153(4)	19,1(8)
C8A	-2696(4)	4960(4)	6760(3)	20,5(7)
C9A	-2304(4)	4173(3)	6168(4)	19,8(8)
C10A	-1788(4)	4481(3)	5191(4)	18,4(8)
C11A	981(4)	5060(3)	3799(3)	14,9(6)
C12A	162(4)	4644(3)	2879(3)	16,6(7)
C13A	-175(4)	5110(5)	1869(3)	21,1(9)
C14A	365(5)	5987(3)	1745(4)	25,9(9)
C15A	1249(5)	6398(3)	2635(4)	26,8(8)
C16A	1529(5)	5950(3)	3651(3)	23,3(8)
H1A	1140(50)	5670(30)	6020(30)	11(10)
H2A	-20(50)	6180(40)	6990(50)	26(14)
Ta1B	5304,1(2)	7569,9(2)	8210,2(2)	10,75(3)
Cl1B	3818,2(10)	9457,4(6)	10203,7(8)	17,14(16)
Cl2B	1476,5(9)	7830,0(7)	9418,7(8)	18,08(17)
Si1B	3803,1(11)	8021,9(7)	9752,4(8)	11,10(17)
C1B	2956(4)	7598(4)	7053(3)	17,6(6)
C2B	3416(4)	8528(3)	7273(3)	17,2(7)
C3B	4705(5)	8666(3)	6768(3)	17,7(8)
C4B	5060(4)	7837(3)	6258(3)	16,3(7)
C5B	3959(5)	7186(3)	6413(3)	19,2(8)
C6B	7148(4)	7173(3)	9742(4)	21,2(8)
C7B	6969(4)	8156(3)	9745(4)	21,3(9)
C8B	7415(4)	8504(3)	8759(4)	21,8(8)
C9B	7898(4)	7749(3)	8157(3)	21,9(9)
C10B	7744(4)	6946(3)	8759(4)	23,4(9)
C11B	4298(4)	7432(3)	11134(3)	15,2(7)
C12B	4679(4)	7885(3)	12148(3)	17,4(7)
C13B	5093(4)	7395(4)	13135(3)	24,5(11)
C14B	5187(6)	6443(4)	13113(4)	31,8(11)
C15B	4855(6)	5975(3)	12111(4)	33,2(10)
C16B	4393(6)	6462(3)	11143(4)	27,5(9)
H1B	4320(60)	6940(40)	8930(40)	31(14)

H2B                      5260(50)                      6500(40)                      7870(40)                      24(13)

**Tabelle 6.21:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **12b**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ta1A	9,35(5)	12,86(6)	9,78(6)	-1,50(5)	0,39(4)	0,22(4)
Cl1A	21,6(4)	12,8(4)	18,1(4)	-2,6(3)	4,1(3)	0,1(3)
Cl2A	10,8(3)	20,6(4)	18,1(4)	-1,8(3)	1,6(3)	0,2(3)
Si1A	10,8(4)	13,3(5)	11,0(4)	-1,4(4)	0,7(3)	0,4(3)
C1A	13,0(13)	26(2)	12,5(14)	1,9(16)	-3,5(11)	-3,2(14)
C2A	24,0(18)	27(2)	9,5(15)	-3,1(14)	-1,5(13)	0,2(15)
C3A	18,1(17)	40(2)	12,5(17)	4,4(16)	3,0(13)	-1,8(16)
C4A	22,1(18)	16,5(18)	21,0(19)	6,8(15)	-4,4(15)	-3,8(14)
C5A	19,3(17)	20,5(19)	13,3(17)	2,8(14)	-4,1(13)	4,5(14)
C6A	12,3(16)	25(2)	17,8(19)	0,6(15)	-1,6(14)	4,7(14)
C7A	16,4(17)	20,7(18)	19,5(19)	-2,7(14)	-0,1(14)	5,2(14)
C8A	10,6(13)	31,4(19)	20,3(16)	-6,3(17)	4,9(11)	-1,0(15)
C9A	11,6(16)	23(2)	24(2)	-2,8(16)	-0,1(14)	-2,5(13)
C10A	11,2(15)	26(2)	16,9(19)	-6,8(16)	-2,5(13)	1,6(14)
C11A	14,6(13)	17,5(16)	12,6(14)	-0,5(14)	1,8(11)	-1,7(13)
C12A	17,7(16)	19,3(18)	12,4(17)	1,5(14)	1,0(12)	0,4(13)
C13A	21,7(17)	26(3)	13,9(17)	1,6(17)	-2,1(13)	-0,2(15)
C14A	29(2)	30(2)	17,3(19)	8,0(16)	-2,1(16)	-2,3(18)
C15A	30(2)	21,6(18)	27(2)	6,3(16)	-2,4(17)	-4,7(16)
C16A	28(2)	20,0(17)	19,6(18)	0,0(14)	-3,9(15)	-5,3(15)
Ta1B	9,28(5)	14,01(6)	8,62(6)	-1,64(5)	0,13(4)	0,09(5)
Cl1B	21,4(4)	12,0(4)	18,3(4)	-1,1(3)	3,9(3)	0,2(3)
Cl2B	11,1(3)	22,1(4)	21,2(4)	-0,3(3)	2,9(3)	-1,5(3)
Si1B	11,6(4)	11,2(4)	10,5(4)	0,2(3)	1,8(3)	-0,5(3)
C1B	14,7(13)	24,5(18)	12,2(14)	0,2(17)	-2,5(11)	-4,3(15)
C2B	15,4(16)	19,9(18)	15,5(17)	-0,7(14)	-0,7(13)	3,2(13)
C3B	21,0(18)	18,3(19)	13,3(17)	2,4(13)	0,8(14)	-1,2(14)
C4B	19,2(16)	21,2(17)	9,0(15)	1,0(12)	3,6(12)	0,6(12)
C5B	24,7(19)	19,1(18)	12,2(17)	-4,7(14)	-3,1(14)	-3,9(14)
C6B	15,1(17)	33(2)	13,7(18)	0,2(16)	-3,8(13)	3,9(15)
C7B	11,8(16)	35(2)	15,5(19)	-7,8(17)	-4,7(13)	0,4(15)
C8B	13,5(16)	29(2)	22(2)	-6,8(17)	-0,7(14)	-6,4(15)
C9B	10,5(14)	37(3)	18,4(17)	-3,2(16)	1,8(12)	-0,8(14)
C10B	12,6(16)	34(2)	22(2)	-5,3(18)	-2,0(14)	8,8(15)
C11B	18,7(15)	14,9(17)	12,5(14)	2,6(13)	4,4(11)	1,9(12)
C12B	18,9(16)	16,9(17)	15,6(18)	-0,2(14)	-0,4(13)	-3,8(13)
C13B	26,0(19)	33(3)	13,0(17)	1,6(16)	-3,2(14)	-5,2(15)
C14B	31(2)	41(3)	22(2)	16(2)	-3,4(18)	3(2)

C15B	50(3)	21,3(19)	28(2)	10,9(17)	4(2)	8,2(19)
C16B	47(3)	17,5(17)	19,8(19)	1,8(14)	9,7(18)	1,8(17)

**Tabelle 6.22:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **12b**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ta1	6524,1(2)	2500	3949,2(2)	8,13(3)
Cl1	4049,5(4)	2500	5372,6(11)	26,05(13)
Cl2	4571,7(3)	1254,5(3)	969,8(7)	19,86(7)
Si1	4978,1(4)	2500	2878,8(10)	11,53(10)
C1	6445,1(10)	4300,4(11)	3285(3)	15,5(3)
C2	5985,9(10)	4094,2(11)	5263(3)	16,4(3)
C3	6561,3(11)	3714,8(12)	6853(3)	18,1(3)
C4	7374,1(11)	3699,0(12)	5874(3)	17,8(3)
C5	7304,6(10)	4069,9(12)	3684(3)	17,2(3)
H1	6080(20)	2500	1320(60)	34(10)
H2	7190(20)	2500	1730(60)	31(9)

**Tabelle 6.23:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **13b**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ta1	8,37(4)	6,56(4)	9,45(4)	0	-0,13(2)	0
Cl1	14,6(2)	44,0(4)	19,6(3)	0	6,6(2)	0
Cl2	17,73(17)	18,82(17)	23,03(18)	-3,67(13)	-5,94(13)	-4,20(14)
Si1	9,2(2)	13,7(2)	11,7(2)	0	-0,15(19)	0
C1	19,1(7)	8,5(6)	18,9(7)	2,4(5)	-2,1(5)	-0,7(5)
C2	18,5(7)	9,9(6)	20,7(7)	-2,6(5)	1,1(6)	2,7(5)
C3	29,1(8)	11,3(6)	13,9(6)	-4,0(5)	-1,9(6)	-0,6(6)
C4	19,4(7)	12,0(6)	22,0(7)	-0,5(5)	-9,7(6)	-2,7(5)
C5	16,5(7)	10,5(6)	24,8(7)	3,2(5)	-0,4(6)	-4,3(5)

**Tabelle 6.24:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **13b**.

### 6.2.3 Platin-Komplexe

Die durch Röntgenbeugungsexperimente ermittelten Daten zu den Strukturmodelle der Verbindungen [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)(CHCl<sub>3</sub>)] (**28**, CCDC 1926196 (*T* = 100 K), CCDC 1926200 (*T* = 293 K)), [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)(CHCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**29**, CCDC 1926197), [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Br(btz-*N,N'*)(CHCl<sub>3</sub>)] (**30**, CCDC 1926198) und [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(btz-*N,N'*)(CDCl<sub>3</sub>)] (**31-d**, CCDC 1926199) wurden bereits publiziert und sind unter den angegebenen Nummern in der Datenbank des CCDC zu finden.<sup>[222]</sup> Alle weiteren im Rahmen dieser Arbeit durch Röntgenbeugungsexperimente strukturell charakterisierten Verbindungen werden im Folgenden behandelt.

Die übliche Vorgehensweise der Probenpräparation der in diesem Kapitel beschriebenen Platinverbindungen bestand zunächst aus der Selektion geeigneter Kristalle. Da die meisten dieser Verbindungen keine Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff, bzw. Feuchtigkeit aufweisen, wurde auf die Handhabung unter Schutzatmosphäre verzichtet. Nachdem ein geeigneter Kristall identifiziert worden war, wurde dieser mit perfluorierten Polyether auf einem *MITenGen* MicroLoop fixiert, welcher samt Kristall auf dem *Huber* Goniometerkopf befestigt wurde. Die Datenkollektion wurde mittels  $\omega$ -Scans (180°) mit einer Schrittweite von 0,5° bei einem Detektorabstand von 6 cm und einer Temperatur von 100 K durchgeführt.

Für die Indizierung der Elementarzelle und für die Integration der Reflexe wurde das *APEX2*-Programm von *Bruker* und *SAINT* verwendet.<sup>[313]</sup> Die Skalierung und eine multi-scan Absorptionskorrektur wurden mit dem Programm *SADABS-2014/2* durchgeführt.<sup>[314]</sup> Alle relevanten Parameter der Datenreduktionen zu den Röntgenstrukturanalysen sind den Tabellen 6.25-6.32 zu entnehmen.

Die Strukturmodelle wurden mit *Olex2* und dem Programm *SHELXS* anhand direkter Methoden gelöst und mit *SHELXL-2018/3* mittels der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert.<sup>[315–319]</sup> Die atomaren Auslenkungsparameter aller Atome, außer die der Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert. Das Wasserstoffatom des Chloroformmoleküls der Verbindung **44** konnte durch ein Restelektronendichtemaximum in den Differenz-Fouriersynthesekarte lokalisiert und frei verfeinert werden. Alle anderen Wasserstoffatome wurden mit dem entsprechenden *HFIX*-Befehl auf die durch Geometrieoptimierung berechneten Positionen gesetzt und mit den von den benachbarten Kohlenstoffatomen abgeleiteten Temperaturfaktoren versehen ( $U_H = 1,5 U_{C,sp^3}$ ,  $U_H = 1,2 U_{C,sp^2}$ ).

Die C-H-, bzw. C-D-Abstände der Chloroformmoleküle der Verbindungen **27-CHCl<sub>3</sub>**, **28**, **29**, **30**, **31-d** und **44-d** wurden anhand der von McKean empirisch ermittelten Korrelation zwischen der  $\tilde{\nu}_{is}(C-H)$ -Frequenz und dem *d*(C-H)-Abstand (Formel 3.1) experimentell mittels IR-Spektroskopie bestimmt und im Strukturmodell der jeweiligen Verbindung auf diesen Wert mit dem entsprechenden *DFIX*-Befehl fixiert. Die Berechnung der *d*(C-H)-Abstände der Chloroformliganden der Verbindungen **27-CHCl<sub>3</sub>**, **28**, **29** und **30** erfolgte direkt über Formel 3.1. Details zur Berechnung der *d*(C-D)-Abstände der Chloroformliganden der Verbindungen **31-d** und **44-d** sind Kapitel 6.1.3.2 zu entnehmen.

Das Strukturmodell von **25-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>** weist eine Fehlordnung des Tetrachlorethanmoleküls bezüglich einer Spiegelung an der Ebene auf, welche durch die vier Chloratome aufgespannt wird. Die Verfeinerung dieser Fehlordnung ergibt die Atome C42, bzw. H42, welche in Abbildung 6.25 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt sind. Die fraktionellen Koordinaten und anisotropen Auslenkungsfaktoren des frei verfeinerten C42-Atoms wurden jedoch in den Tabellen 6.37 und 6.38 berücksichtigt. Die Verfeinerung der Fehlordnung ergab ein ungefähres Besetzungsverhältnis von C41 zu C42 von 2:1, weshalb die Besetzungsfaktoren auf 67%, bzw. 33% fixiert wurden. Eine Analyse der

Restelektronendichtekarte zeigte, dass die Fehlordnung hierdurch zufriedenstellend beschrieben werden konnte.

Das Strukturmodell von **27·CHCl<sub>3</sub>** weist eine Fehlordnung des Chloroformmoleküls (C15, H15, Cl1, Cl2, Cl3, Besetzungsfaktor: 0,569(19)) auf. Diese Fehlordnung wurde im Strukturmodell durch ein zweites Chloroformmolekül (C15A, H15A, Cl1A, Cl2A Cl3A, Besetzungsfaktor: 0,431(19)). In Abbildung 6.27 wird diese Fehlordnung jedoch der Übersichtlichkeit halber nicht berücksichtigt und lediglich die Majoritätsspezies dargestellt. Die anschließende Analyse der Restelektronendichtekarte zeigte, dass die Fehlordnung hierdurch hinreichend beschrieben werden konnte. Nichtsdestotrotz weisen die Atome C15A, Cl1A, Cl2A und Cl3A relativ zu C15, Cl1, Cl2 und Cl3 erhöhte  $U_{eq}$ -Werte auf (siehe Tabelle 6.42). Signifikante Restelektronendichtemaxima sind jedoch nur in der Nähe des Pt1-Atoms zu finden. Daher wird die Fehlordnung des Chloroformmoleküls im Strukturmodell von **27·CHCl<sub>3</sub>** zufriedenstellend beschrieben.

Das Strukturmodell von **32** weist ebenfalls eine Fehlordnung auf, welche durch die partielle Besetzung der Liganden in den axialen Positionen durch den jeweiligen Liganden in *trans*-Position zustande kommt. Daher ist die Koordinationsstelle des Dichlormethyliganden teilweise mit Chlor besetzt. Ebenso ist die inverse Besetzung der Cl4-Position durch den Dichlormethyliganden zu finden. Diese Fehlordnung wurde bei der Verfeinerung mit freien Besetzungsfaktoren berücksichtigt, wodurch eine erhebliche Verbesserung des Strukturmodells erzielt werden konnte. Der Besetzungsfaktor der Hauptspezies konvergierte hierbei gegen ca. 87 %. In den Tabellen 6.44 und 6.45 werden die fehlgeordneten Atome als Cl1A, Cl2A, Cl3A und C21A bezeichnet. Diese weisen allesamt erhöhte Auslenkungsparameter auf. Das C21A-Atom konnte lediglich isotrop verfeinert werden. Mit Rücksicht auf die Übersichtlichkeit der Darstellung wird diese Fehlordnung in Abbildung 6.28 nicht berücksichtigt.

Verbindung **44** ist sowohl an Luft, als auch unter Schutzatmosphäre bei Raumtemperatur und Normaldruck thermodynamisch instabil. Daher musste die Handhabung dieser Verbindung bei niedrigen Temperaturen stattfinden. Um die Stabilität während der Probenpräparation zu gewährleisten, wurde daher auf eine möglichst intakte Kühlkette von der Entnahme der Kristalle aus dem Kristallisationsgefäß bis zu deren Positionierung im Stickstoffstrom des Diffraktometers geachtet. Hierzu wurden Kristalle aus der Lösung mit einem vorgekühlten Spatel in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen überführt, welches samt Kristalle so schnell wie möglich in ein Kältebad (N<sub>2</sub>, Isopropanol) gebracht wurde. Die Probenselektion fand auf einem auf -30 °C vorgekühlten Kupferblock statt. Sobald ein geeigneter Kristall identifiziert worden war, wurde dieser mit perfluorierten Polyether auf einem *MiTEnGen* MicroLoop fixiert und so schnell wie möglich im bereits laufenden Stickstoffstrom bei  $T = 100(2)$  K auf einem *Huber* Goniometerkopf befestigt. Das eigentliche Röntgenbeugungsexperiment wurde ähnlich zu den bereits beschriebenen Messungen durchgeführt.

Die Daten zur Einkristallstrukturbestimmung von Verbindung [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>4</sub> (**53**) deuten darauf hin, dass es sich hierbei um einen Inversionzwilling handelte. Ein TWIN/BASF-Verfeinerung ergab einen  $BASF = 0,39(6)$ .

Verbindung	25	25·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>	C <sub>41</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	549,60	1184,14
Dimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0,188 × 0,101 × 0,081	0,082 × 0,104 × 0,161
<i>F</i> <sub>000</sub>	1064,0	4592,0
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	Pbca
<i>Z</i>	4	8
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> [Å]	9,7045(8)	13,5282(5)
<i>b</i> [Å]	19,6324(17)	24,1622(8)
<i>c</i> [Å]	10,0538(9)	25,6062(9)
<i>β</i> [°]	101,498(2)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1877,0(3)	8369,9(5)
<i>λ</i> [Å]	0,56087	0,56087
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,945	1,879
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	4,181	3,817
<i>θ</i> -Bereich [°]	1,637-27,895	1,255-20,518
Miller-Indices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
<i>I</i> / <i>σ</i> ( <i>I</i> )	59,8	43,4
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,60	0,80
Gemessene Reflexe	112022	106797
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> )	8519	7856
Parameter (restrains)	226 (0)	478(0)
<i>GooF</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,031	1,083
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> ))	0,0136	0,0213
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0154	0,0248
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> ))	0,0316	0,0453
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0322	0,0465
Max./Min. in Δ <i>ρ</i> [e Å <sup>3</sup> ]	1,08/-1,00	0,59/-0,85

**Tabelle 6.25:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zu den Röntgenbeugungsstudien von **25** und **25·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**.



Verbindung	<b>25·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub></b>	<b>27</b>
Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>45</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	1183,13	507,95
Dimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0,097 × 0,100 × 0,129	0,131 × 0,104 × 0,12
<i>F</i> <sub>000</sub>	1146,0	968,0
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /c
<i>Z</i>	2	4
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> [Å]	13,3611(5)	6,4615(2)
<i>b</i> [Å]	13,5725(5)	17,1682(5)
<i>c</i> [Å]	13,5850(5)	14,3525(4)
$\alpha$ [°]	65,9939(15)	90
$\beta$ [°]	66,8522(15)	98,3309(10)
$\gamma$ [°]	86,7544(16)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2053,57(14)	1575,36(8)
$\lambda$ [Å]	0,56087	0,56087
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,913	2,142
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3,889	5,056
$\theta$ -Bereich [°]	1,493-23,681	1,872-25,556
Miller-Indices	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22
<i>I</i> /σ( <i>I</i> )	24,6	39,1
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,70	0,65
Gemessene Reflexe	73699	44934
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ)	10130	5524
Parameter (restrains)	487 (0)	181 (0)
<i>GooF</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,030	1,037
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0284	0,0168
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0427	0,0193
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0600	0,0371
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0658	0,0381
Max./Min. in Δρ [e Å <sup>3</sup> ]	2,17/-1,18	1,03/-1,17

**Tabelle 6.26:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zu den Röntgenbeugungsstudien von **25·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>** und **27**.

Verbindung	<b>27·CHCl<sub>3</sub></b>	<b>32</b>
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	627,32	668,97
Dimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0,171 × 0,142 × 0,132	0,059 × 0,076 × 0,210
<i>F</i> <sub>000</sub>	1200,0	1296,0
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> [Å]	6,6440(2)	8,4529(9)
<i>b</i> [Å]	20,2858(6)	14,1659(16)
<i>c</i> [Å]	14,8337(4)	18,447(2)
<i>β</i> [°]	98,2830(11)	90,924(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1978,41(10)	2208,6(4)
<i>λ</i> [Å]	0,56087	0,56087
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2,106	2,012
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	4,235	3,740
<i>θ</i> -Bereich [°]	1,351-25,557	1,430-23,742
Miller-Indices	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
<i>I</i> /σ( <i>I</i> )	46,7	35,8
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,65	0,70
Gemessene Reflexe	97694	46421
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ)	7028	6143
Parameter (restrains)	260(47)	302(0)
<i>Goof</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,073	1,048
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0183	0,0206
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0209	0,0247
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0424	0,0447
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0436	0,0462
Max./Min. in Δ <i>ρ</i> [e Å <sup>3</sup> ]	1,35/-1,18	1,64/-1,04

**Tabelle 6.27:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zu den Röntgenbeugungsstudien von **27·CHCl<sub>3</sub>** und **32**.

Verbindung	<b>35</b>	<b>35·CHCl<sub>3</sub></b>
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NPt <sub>0,5</sub> S	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	288,83	697,02
Kristallmaße [mm <sup>3</sup> ]	0,069 × 0,089 × 0,174	0,142 × 0,075 × 0,052
<i>F</i> <sub>000</sub>	5076,0	6120,0
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	R-3c	R3c
<i>Z</i>	36	18
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> [Å]	33,1298(13)	33,0087(15)
<i>b</i> [Å]	33,1298(13)	33,0087(15)
<i>c</i> [Å]	11,7758(5)	11,8958(6)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	120	120
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	11193,3(10)	11224,9(12)
λ [Å]	0,56087	0,56087
ρ <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,543	1,856
μ [mm <sup>-1</sup> ]	3,158	3,314
θ-Bereich [°]	2,015-25,555	1,947-27,878
Miller-Indices	-50 ≤ <i>h</i> ≤ 50, -50 ≤ <i>k</i> ≤ 50, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-54 ≤ <i>h</i> ≤ 54, -55 ≤ <i>k</i> ≤ 55, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
<i>I</i> /σ( <i>I</i> )	44,2	24,6
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,65	0,60
Gemessene Reflexe	182237	239909
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ)	4155	10942
Parameter (restrains)	124(0)	283 (1)
<i>Goof</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,106	1,059
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0282	0,0277
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0377	0,0335
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0605	0,0546
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0642	0,0562
Max./Min. in Δρ [e Å <sup>3</sup> ]	1,64/-1,05	0,95/-0,97
Flack-Parameter		0,011(8)

**Tabelle 6.28:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zu den Röntgenbeugungsstudien von **35** und **35·CHCl<sub>3</sub>**.

Verbindung	<b>37</b>	<b>41</b>
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	425,47	510,40
Dimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0,271 × 0,136 × 0,073	0,201 × 0,197 × 0,138
<i>F</i> <sub>000</sub>	808,0	976,0
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> [Å]	5,9806(2)	14,3123(6)
<i>b</i> [Å]	12,6157(5)	9,6698(4)
<i>c</i> [Å]	16,6342(6)	12,1056(5)
<i>β</i> [°]	92,8275(15)	107,2670(17)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1253,51(8)	1599,87(12)
<i>λ</i> [Å]	0,56087	0,56087
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2,255	2,119
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	6,236	5,059
<i>θ</i> -Bereich [°]	1,935-27,861	1,176-23,616
Miller-Indices	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
<i>I</i> / <i>σ</i> ( <i>I</i> )	42,1	40,2
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,60	0,70
Gemessene Reflexe	76618	65151
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> )	5394	4516
Parameter (restrains)	138(0)	165 (0)
<i>Goof</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,050	1,129
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> ))	0,0171	0,0270
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0210	0,0302
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> ))	0,0365	0,0564
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0379	0,0575
Max./Min. in Δ <i>ρ</i> [e Å <sup>3</sup> ]	1,64/-0,81	2,52/-1,26

**Tabelle 6.29:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zu den Röntgenbeugungsstudien von **37** und **41**.

Verbindung	<b>43</b>	<b>44</b>
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> Pt	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Pt
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	341,36	460,73
Dimensionen [mm <sup>3</sup> ]	0,203 × 0,158 × 0,156	0,237 × 0,183 × 0,145
<i>F</i> <sub>000</sub>	648,0	440,0
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub>
<i>Z</i>	4	2
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> [Å]	8,49980(10)	8,5201(5)
<i>b</i> [Å]	10,8192(2)	10,8138(6)
<i>c</i> [Å]	12,1117(2)	9,0398(5)
<i>β</i> [°]	99,0500(6)	113,150(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1099,94(3)	765,81(8)
<i>λ</i> [Å]	0,56087	0,56087
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2,061	1,998
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	6,908	5,230
<i>θ</i> -Bereich [°]	1,003-25,644	1,933-28,064
Miller-Indices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
<i>I</i> /σ( <i>I</i> )	36,6	37,8
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,65	0,60
Gemessene Reflexe	36591	59819
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ)	3769	7255
Parameter (restrains)	106(0)	147 (1)
<i>Goof</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,043	0,987
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0177	0,0135
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0215	0,0144
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0370	0,0291
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0384	0,0294
Max./Min. in Δ <i>ρ</i> [e Å <sup>3</sup> ]	0,95/-0,67	1,30/-0,79

**Tabelle 6.30:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zu den Röntgenbeugungsstudien von **43** und **44**.

Verbindung	<b>46</b>	<b>47</b>
Summenformel	C <sub>7</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Pt	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Pt <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	432,68	818,79
Dimensionen [μm <sup>3</sup> ]	0,169 × 0,132 × 0,110	0,123 × 0,102 × 0,088
<i>F</i> <sub>000</sub>	1632,0	1552,0
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c
<i>Z</i>	8	4
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> [Å]	23,3811(7)	10,2207(3)
<i>b</i> [Å]	7,7388(2)	15,1485(5)
<i>c</i> [Å]	14,1974(5)	17,0812(6)
<i>β</i> [°]	93,1256(12)	99,6288(14)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2565,08(14)	2607,39(15)
<i>λ</i> [Å]	0,56087	0,56087
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2,241	2,086
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	6,241	5,841
<i>θ</i> -Bereich [°]	1,377-25,648	1,427-27,865
Miller-Indices	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 36, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
<i>I</i> /σ( <i>I</i> )	37,5	35,9
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,65	0,60
Gemessene Reflexe	42756	178683
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ)	4425	10929
Parameter (restrains)	122 (1)	307 (0)
<i>GooF</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,050	1,013
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0190	0,0187
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0226	0,0253
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0388	0,0359
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0404	0,0377
Max./Min. in Δ <i>ρ</i> [e Å <sup>3</sup> ]	1,86/-1,14	1,01/-0,73

**Tabelle 6.31:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zu den Röntgenbeugungsstudien von **46** und **47**.

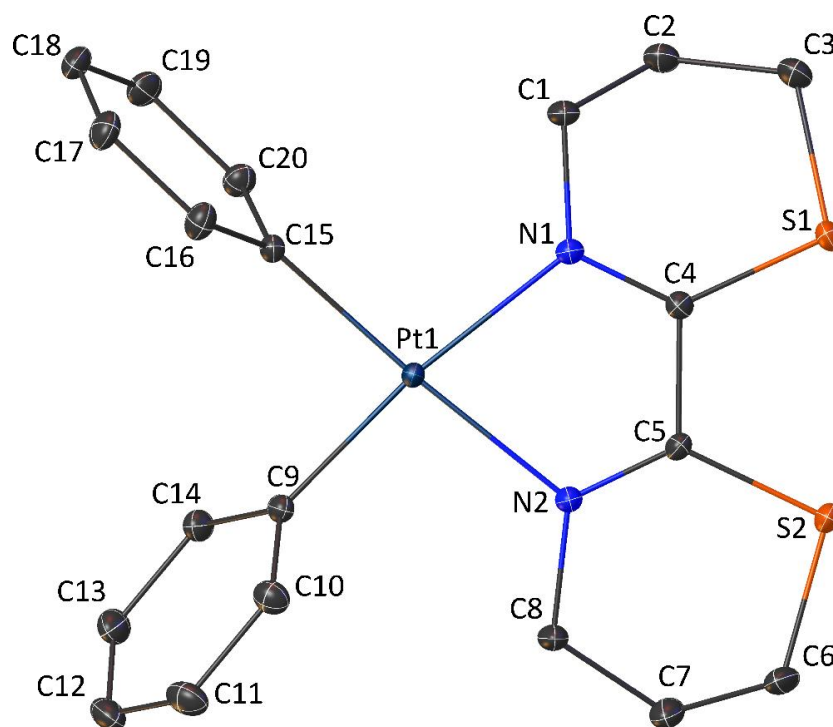
Verbindung	<b>48</b>	<b>51</b>
Summenformel	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> OPtS	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	445,87	503,53
Dimensionen [μm <sup>3</sup> ]	0,158 × 0,128 × 0,049	0,194 × 0,071 × 0,063
<i>F</i> <sub>000</sub>	1696,0	484,0
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pbca	P2 <sub>1</sub>
<i>Z</i>	8	2
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)
<i>a</i> [Å]	14,9654(3)	5,6939(2)
<i>b</i> [Å]	8,1981(2)	17,6662(5)
<i>c</i> [Å]	21,8459(4)	8,3677(2)
<i>β</i> [°]	90	105,5209(10)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2680,23(10)	811,01(4)
<i>λ</i> [Å]	0,56087	0,56087
<i>ρ</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2,210	2,062
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	5,861	4,834
<i>θ</i> -Bereich [°]	1,471-25,735	1,819-26,615
Miller-Indices	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
<i>I</i> /σ( <i>I</i> )	44,8	21,0
<i>d</i> <sub>min</sub> [Å]	0,65	0,70
Gemessene Reflexe	73532	20130
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ)	4541	4674
Parameter (restrains)	147 (0)	192 (0)
<i>GooF</i> für <i>F</i> <sup>2</sup>	1,033	0,961
<i>R</i> 1 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0171	0,0234
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0,0219	0,0256
<i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0358	0,0394
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0,0377	0,0401
Max./Min. in Δ <i>ρ</i> [e Å <sup>3</sup> ]	1,23/-0,78	1,39/-0,86

**Tabelle 6.32:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zu den Röntgenbeugungsstudien von **48** und **51**.

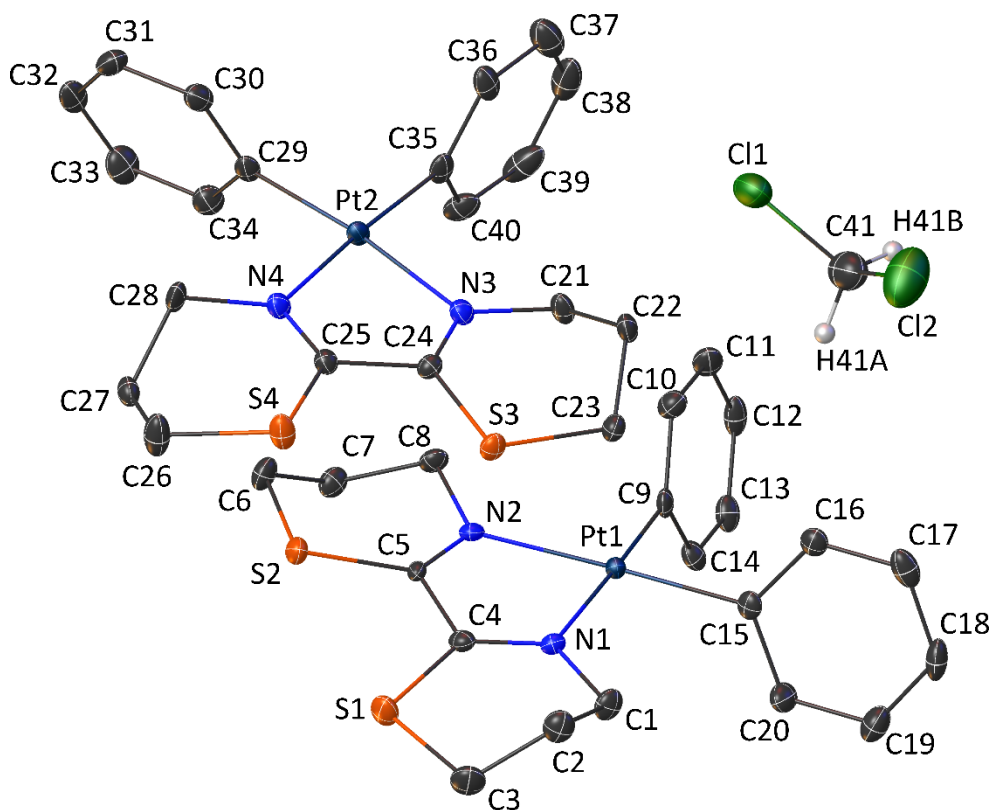
Verbindung	<b>53</b>
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Pt}_4$
$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	1102,59
Dimensionen [mm <sup>3</sup> ]	$0,133 \times 0,132 \times 0,103$
$F_{000}$	976,0
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$\bar{1}43m$
Z	2
$T$ [K]	100(2)
$a$ [Å]	10,5034(5)
$b$ [Å]	10,5034(5)
$c$ [Å]	10,5034(5)
$\beta$ [°]	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1158,75(17)
$\lambda$ [Å]	0,56087
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	3,160
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	13,303
$\theta$ -Bereich [°]	2,164-25,395
Miller-Indices	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15$
$I/\sigma(I)$	84,9
$d_{\text{min}}$ [Å]	0,65
Gemessene Reflexe	17555
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ )	426
Parameter (restrains)	15 (0)
$\text{Goof}$ für $F^2$	1,268
$R1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0100
$R1$ (alle Daten)	0,0102
$wR2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0223
$wR2$ (alle Daten)	0,0225
Max./Min. in $\Delta\rho$ [e Å <sup>3</sup> ]	0,34/-0,70
Flack-Parameter	0,39(6)

**Tabelle 6.33:** Kristallographische Daten und Parameter der Datenreduktion zur Röntgenbeugungsstudie von **53**.

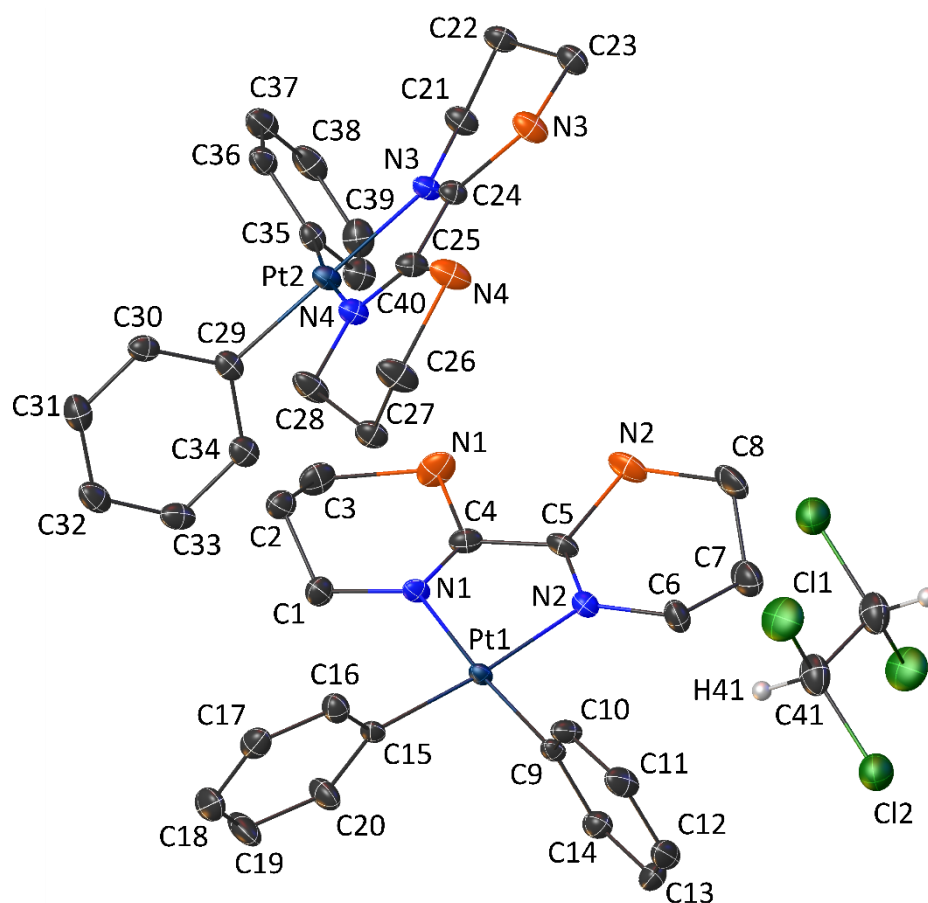




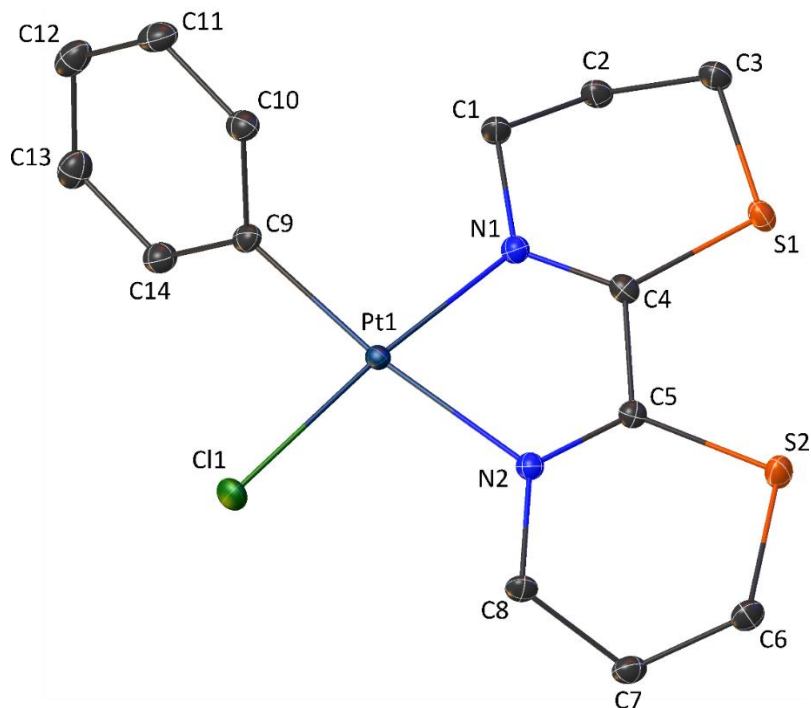
**Abbildung 6.23:** Strukturmodell von **25** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.



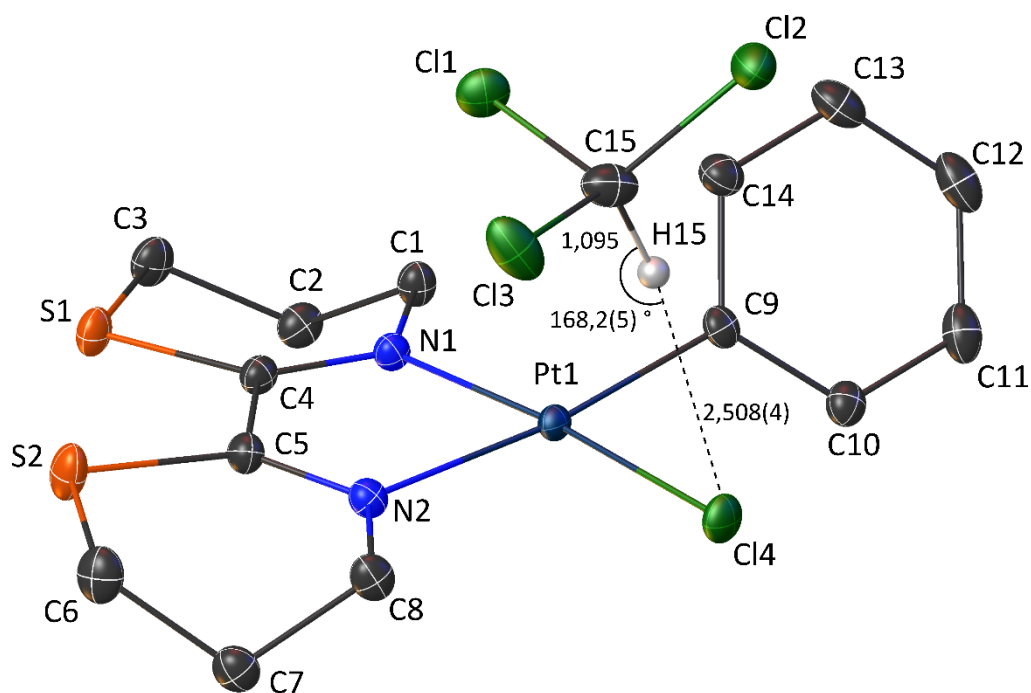
**Abbildung 6.24:** Strukturmodell von **25·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome der [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)]-Fragmente nicht dargestellt.



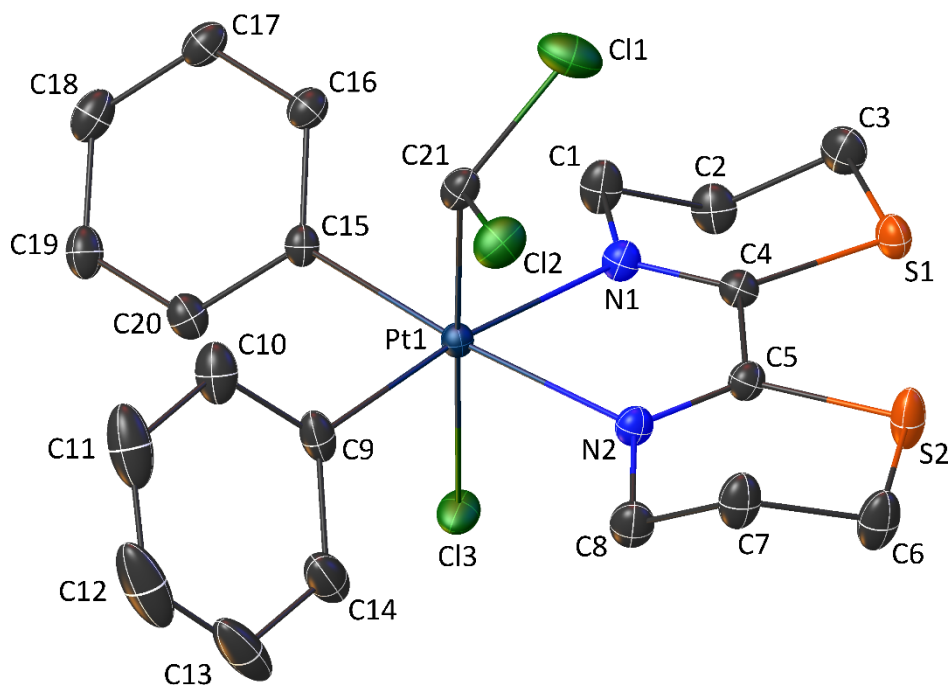
**Abbildung 6.25:** Strukturmodell von **25·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome der [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)]-Fragmente nicht dargestellt.



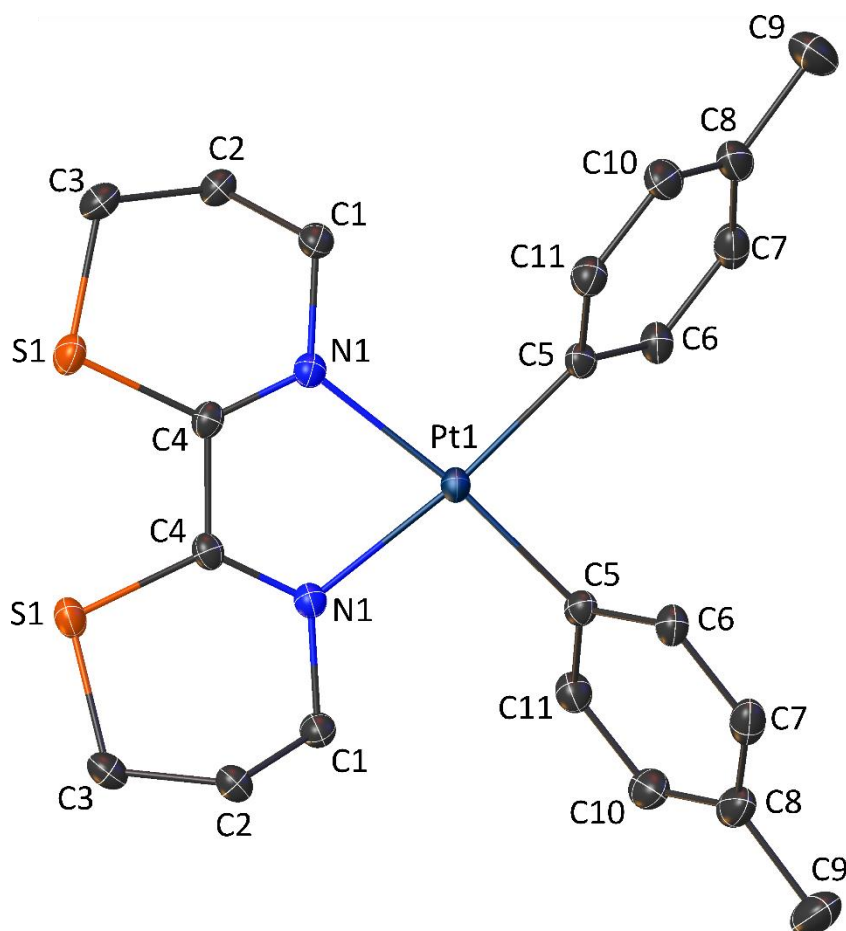
**Abbildung 6.26:** Strukturmodell von **27** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.



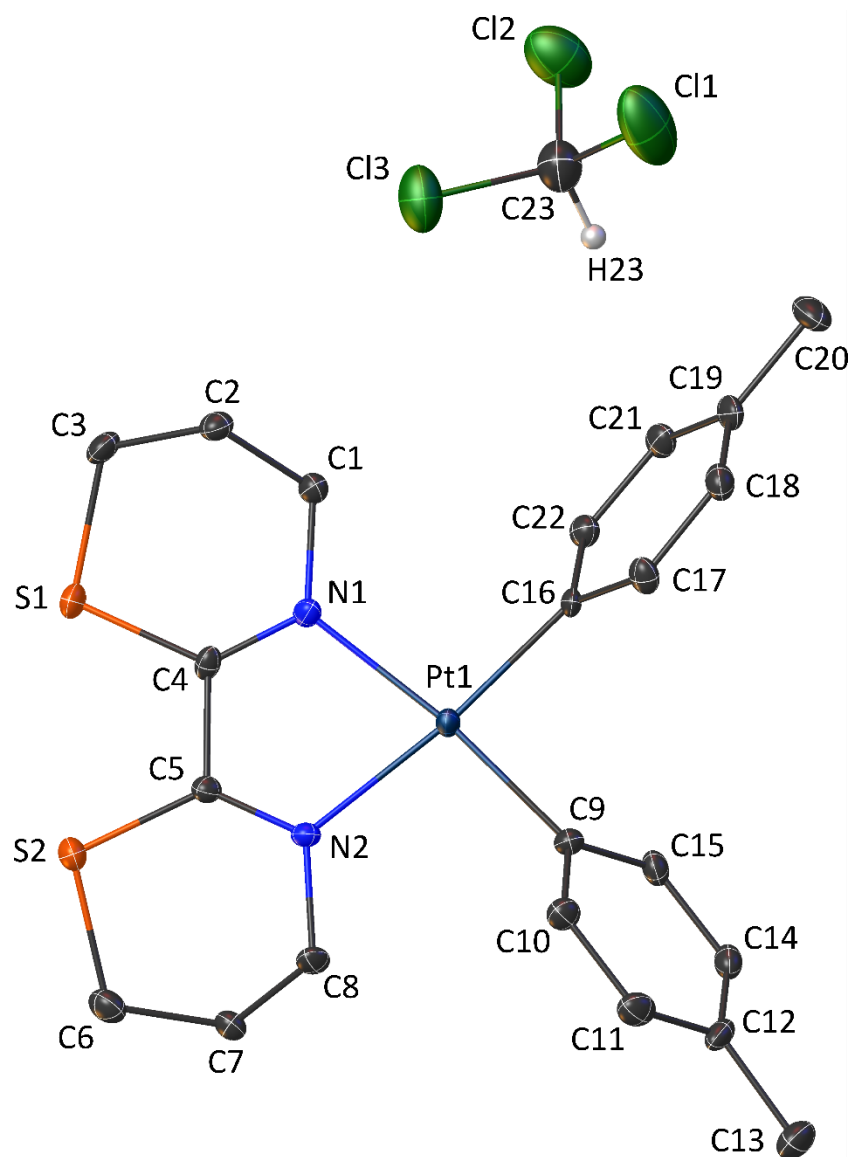
**Abbildung 6.27:** Strukturmodell von **27·CHCl<sub>3</sub>** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome des [Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(btz-*N,N'*)]-Fragments nicht dargestellt.



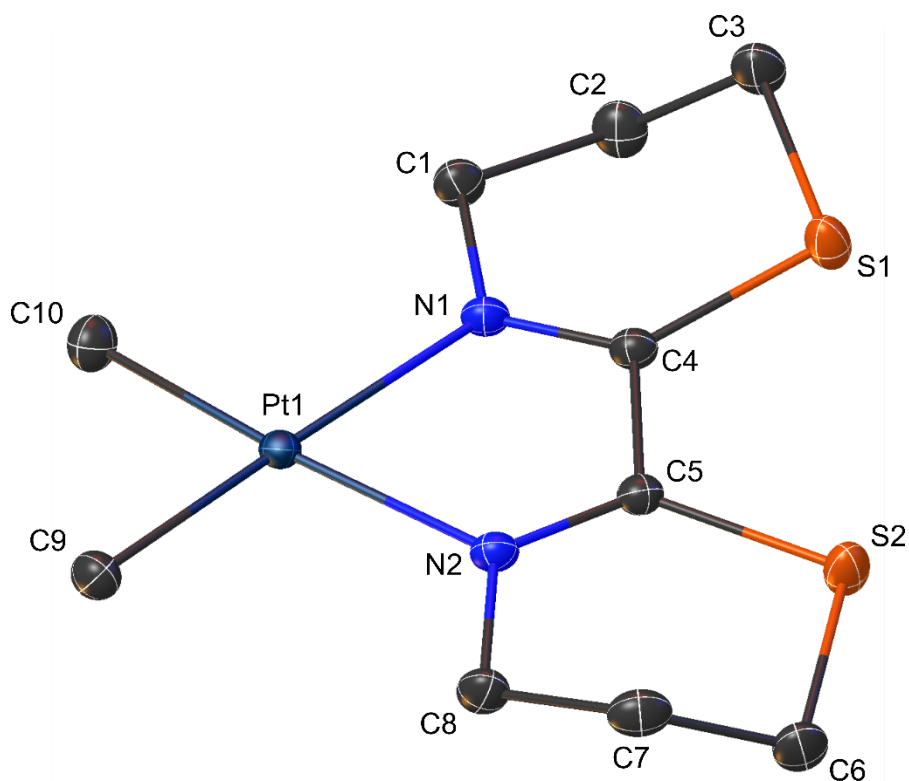
**Abbildung 6.28:** Strukturmodell von **32** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.



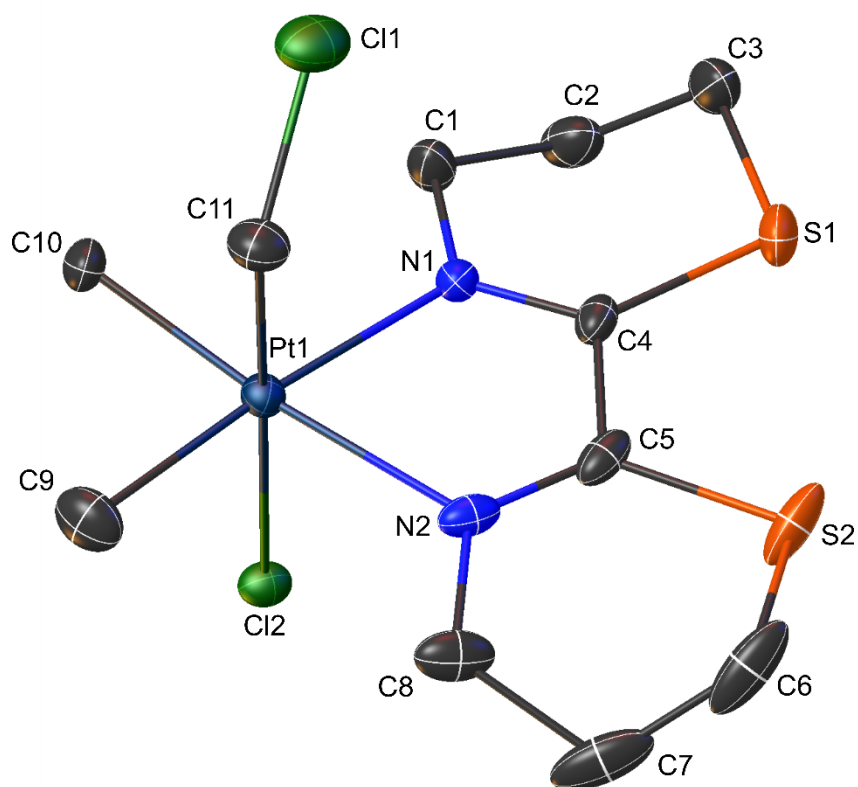
**Abbildung 6.29:** Strukturmodell von **35** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.



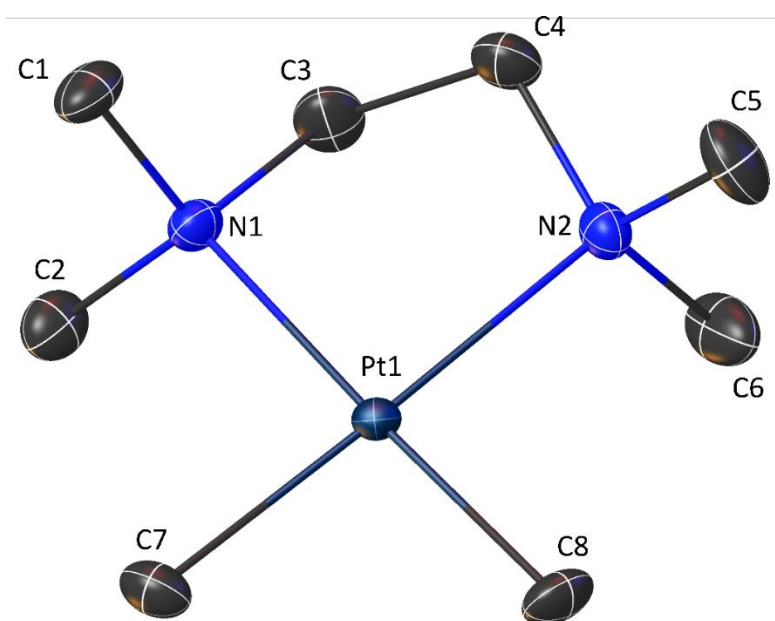
**Abbildung 6.30:** Strukturmodell von **35·CHCl<sub>3</sub>** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome des [Pt(*p*-Tol)<sub>2</sub>(btz-*N,N'*)]-Fragments nicht dargestellt.



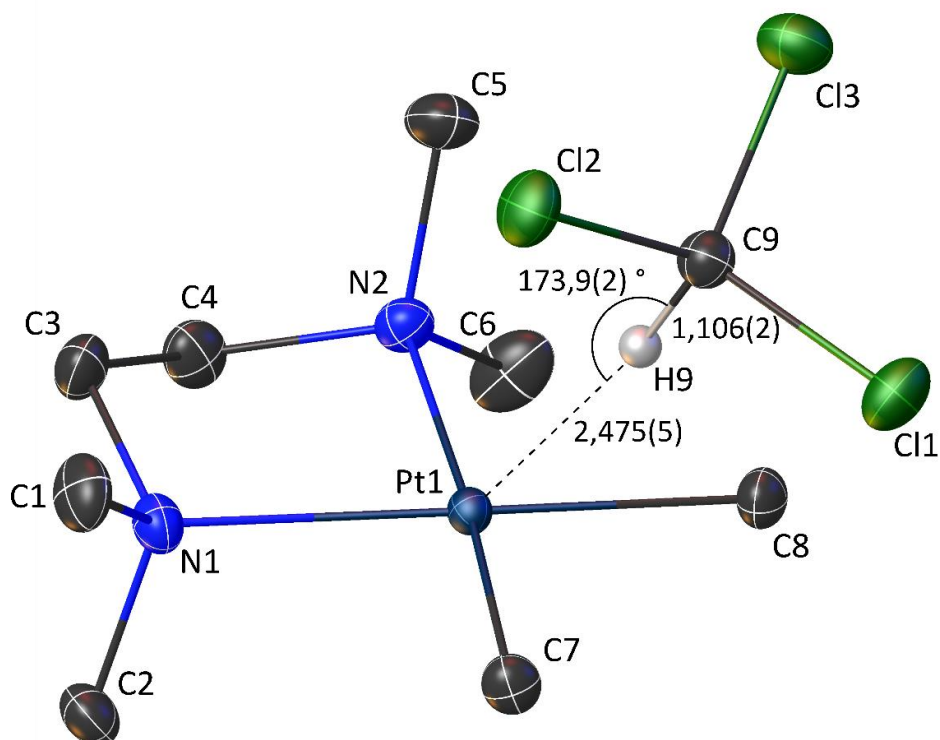
**Abbildung 6.31:** Strukturmodell von **37** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.



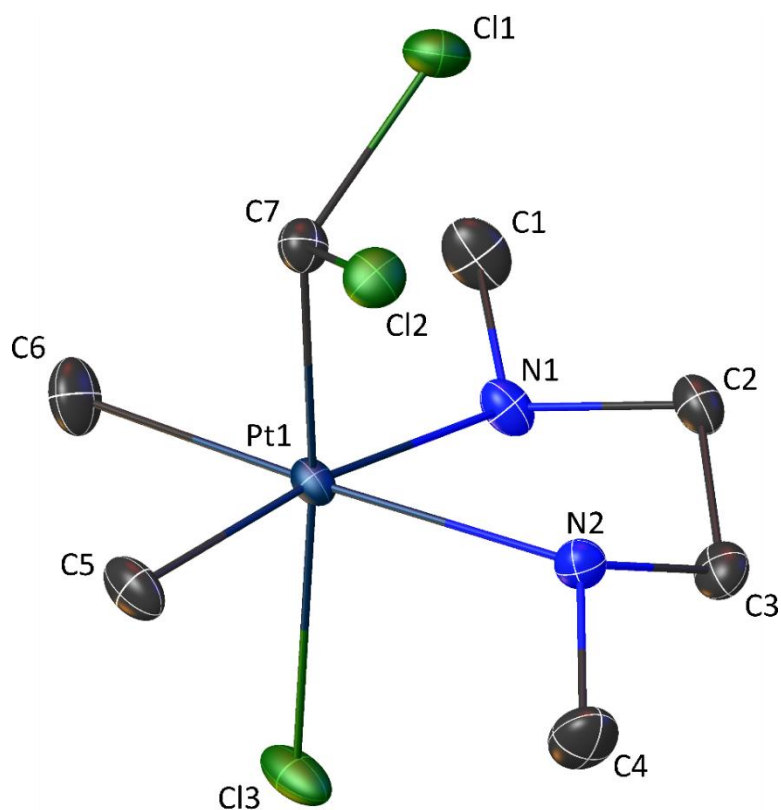
**Abbildung 6.32:** Strukturmodell von **41** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.



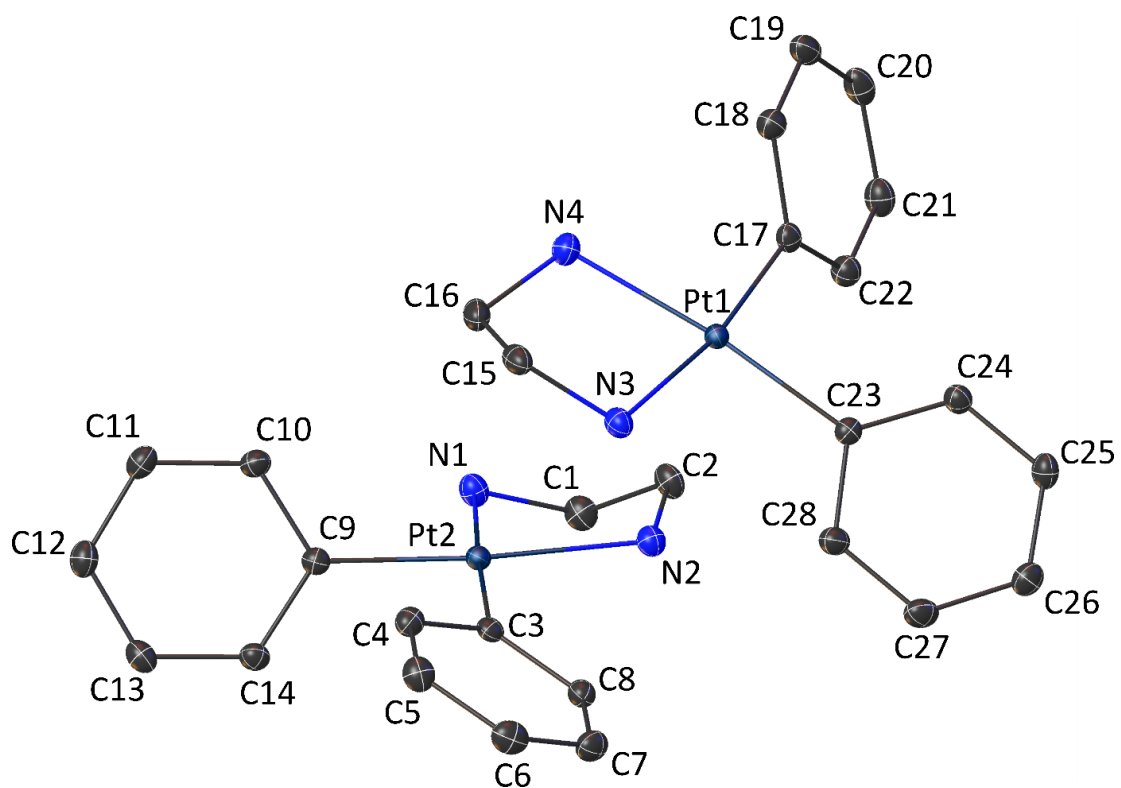
**Abbildung 6.33:** Strukturmodell von **43** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.



**Abbildung 6.34:** Strukturmodell von **44** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome des  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$ -Fragments nicht dargestellt. Die  $d(\text{Pt1}\cdots\text{H9})$ - und  $d(\text{C9-H9})$ -Abstände sind in Ångström angegeben.

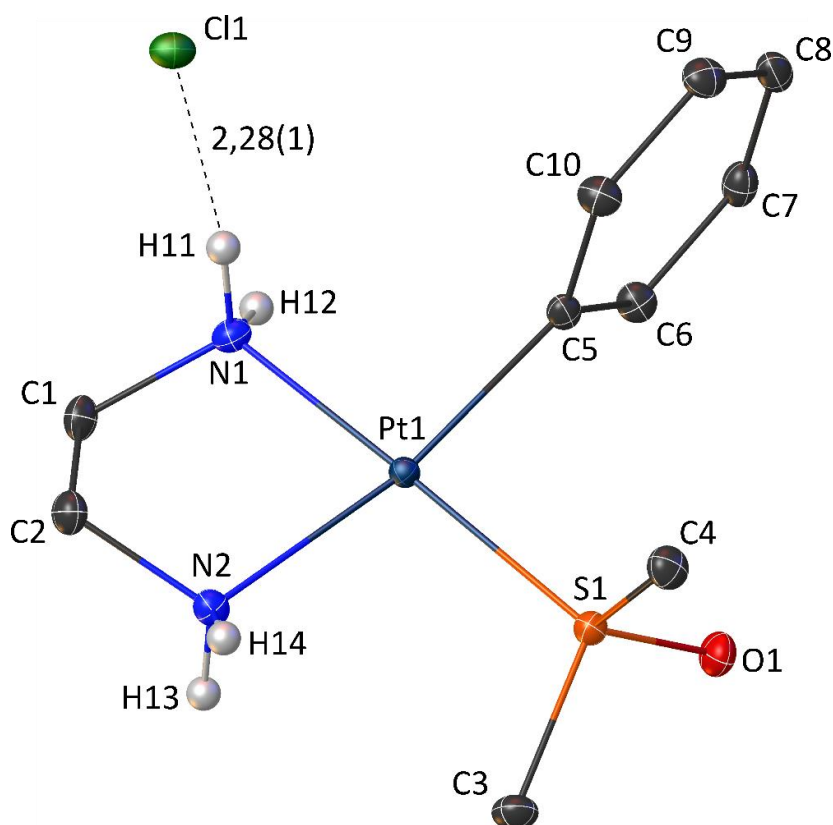


**Abbildung 6.35:** Strukturmodell von **46** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

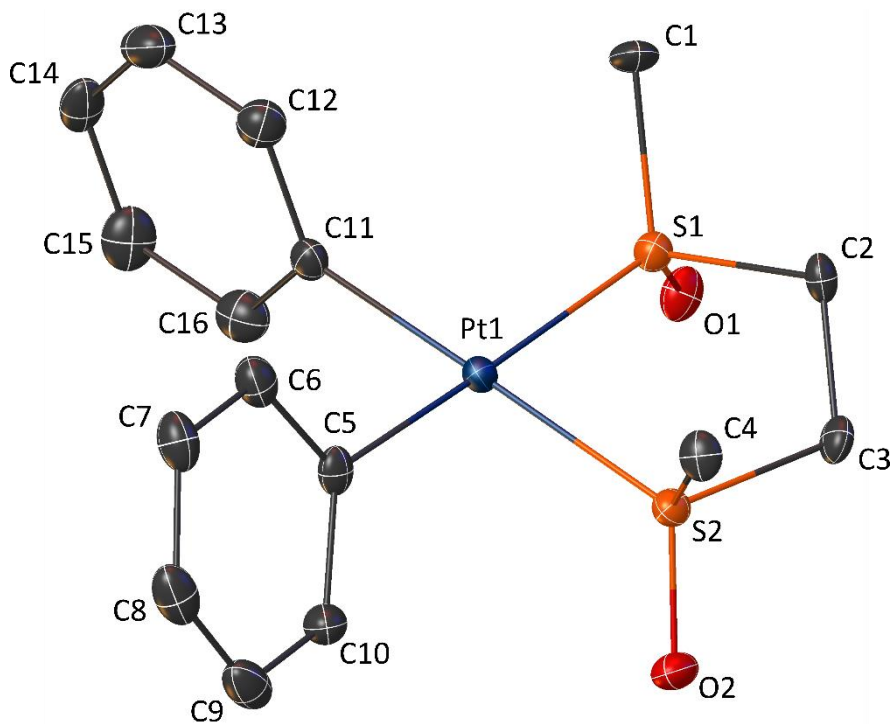


**Abbildung 6.36:** Strukturmodell von **47** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

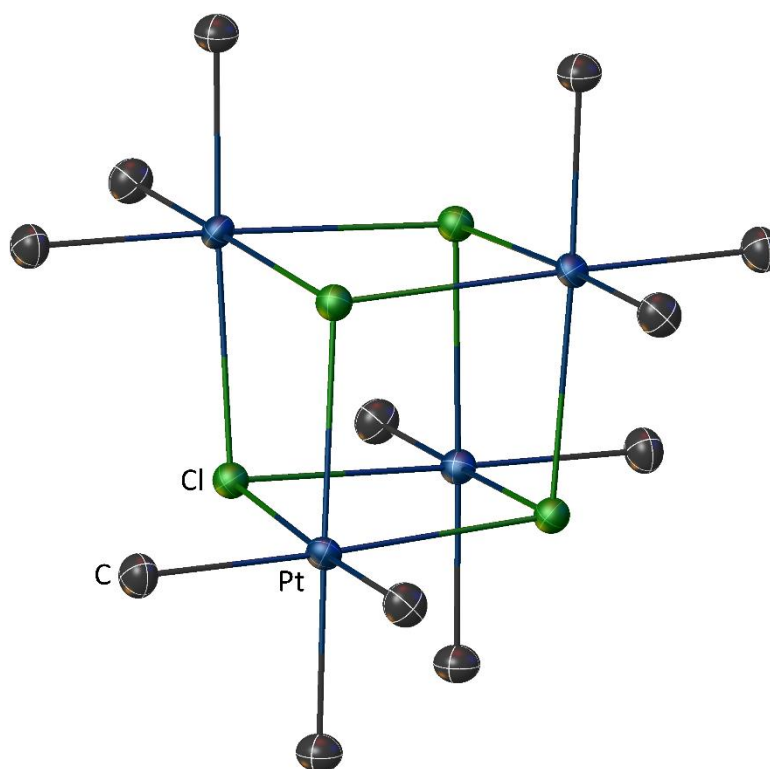




**Abbildung 6.37:** Strukturmodell von **48** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Der  $d(\text{Cl1-H11})$ -Abstand ist in Ångström angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind ausschließlich die Wasserstoffatome des TMEDA-Liganden dargestellt.



**Abbildung 6.38:** Strukturmodell von **51** (50 % Ellipsoide) mit Kennzeichnung aller positionsverfeinerten Atome. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.



**Abbildung 6.39:** Strukturmodell von [Pt(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>4</sub> (**53**) (50 % Ellipsoide). Da sich dieses Molekül durch die entsprechenden Symmetrieoperationen der Raumgruppe  $I\bar{4}3m$  aus einem (C<sub>0.5</sub>H<sub>1.5</sub>Cl<sub>1/6</sub>Pt<sub>1/6</sub>)-Fragment ergibt, wurde auf eine Kennzeichnung der positionsverfeinerten Atome verzichtet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pt1	6458,3(2)	2412,3(2)	6373,9(2)	8,290(10)
S1	6678,0(3)	52,2(2)	6542,4(3)	14,98(5)
S2	9376,9(3)	588,1(2)	5955,5(3)	16,53(5)
N1	5862,3(10)	1390,0(5)	6593,2(10)	10,55(15)
N2	8259,6(10)	1860,6(5)	6144,6(10)	11,70(15)
C1	4522,9(12)	1163,6(6)	6917,1(13)	15,01(19)
C2	4707,7(13)	577,1(6)	7932,5(13)	15,8(2)
C3	5148,2(14)	-74,7(6)	7317,4(14)	18,1(2)
C4	6781,4(12)	936,0(5)	6436,9(11)	10,59(16)
C5	8144,0(11)	1206,7(5)	6169,5(11)	10,75(17)
C6	10683,3(13)	1119,3(7)	5405,9(15)	20,2(2)
C7	10886,1(13)	1770,8(7)	6234,4(15)	19,0(2)
C8	9559,4(13)	2200,3(6)	5949,8(16)	19,7(2)
C9	7260,5(11)	3332,0(5)	6182,5(11)	10,75(17)
C10	7701,2(13)	3532,3(6)	4987,2(12)	14,51(19)
C11	8394,0(14)	4148,3(7)	4897,6(13)	18,3(2)
C12	8659,8(13)	4591,9(6)	6000,1(14)	18,9(2)
C13	8215,8(13)	4410,5(6)	7184,8(14)	18,0(2)
C14	7526,5(12)	3794,0(6)	7272,1(12)	14,10(19)
C15	4691,8(11)	2886,1(5)	6606,8(10)	9,86(16)
C16	3730,8(13)	3183,6(6)	5525,9(12)	14,32(19)
C17	2490,5(13)	3496,3(6)	5707,4(13)	16,3(2)
C18	2155,9(13)	3527,6(6)	6992,2(13)	15,9(2)
C19	3094,3(13)	3248,4(6)	8083,3(12)	16,0(2)
C20	4338,8(12)	2939,5(6)	7895,5(11)	13,29(18)

**Tabelle 6.34:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **25**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	7,77(2)	6,90(2)	10,58(2)	0,150(10)	2,770(10)	0,720(10)
S1	15,18(12)	7,97(11)	23,79(13)	-0,80(9)	8,72(10)	-0,92(9)
S2	12,59(12)	9,74(11)	29,68(15)	0,26(10)	9,99(11)	2,43(9)
N1	8,7(4)	9,7(4)	13,9(4)	0,0(3)	4,0(3)	-0,3(3)
N2	8,9(4)	9,1(4)	18,0(4)	0,5(3)	4,7(3)	0,0(3)
C1	10,1(4)	12,4(5)	24,1(5)	1,2(4)	7,2(4)	-1,1(3)
C2	14,6(5)	14,8(5)	20,0(5)	0,7(4)	8,1(4)	-2,1(4)
C3	17,5(5)	12,6(5)	26,7(6)	2,3(4)	10,5(5)	-2,5(4)
C4	10,0(4)	9,4(4)	12,6(4)	-0,4(3)	2,9(3)	-0,3(3)
C5	9,0(4)	9,9(4)	14,0(4)	0,7(3)	3,9(3)	1,6(3)
C6	13,3(5)	16,1(5)	34,6(7)	-4,2(5)	13,0(5)	-1,6(4)
C7	10,9(5)	15,6(5)	31,2(6)	-2,0(4)	5,9(4)	-0,5(4)
C8	11,3(5)	11,3(5)	38,8(7)	2,5(5)	10,8(5)	-0,4(4)

C9	9,2(4)	9,1(4)	13,9(4)	1,3(3)	2,3(3)	0,7(3)
C10	14,9(5)	14,6(5)	13,6(4)	2,6(4)	1,9(4)	-1,3(4)
C11	16,5(5)	17,9(5)	19,8(5)	7,0(4)	2,1(4)	-3,3(4)
C12	14,1(5)	12,3(5)	29,8(6)	3,3(4)	2,8(4)	-2,7(4)
C13	15,6(5)	12,6(5)	26,2(6)	-5,3(4)	4,8(4)	-2,2(4)
C14	13,5(5)	11,5(4)	18,1(5)	-2,4(4)	5,1(4)	-0,6(3)
C15	10,0(4)	8,0(4)	11,9(4)	0,4(3)	2,9(3)	0,7(3)
C16	15,0(5)	14,9(5)	13,2(4)	1,3(4)	3,1(4)	4,4(4)
C17	14,0(5)	15,3(5)	19,3(5)	0,9(4)	2,2(4)	5,3(4)
C18	11,9(5)	13,2(5)	23,6(5)	-2,6(4)	6,1(4)	2,2(4)
C19	16,1(5)	16,8(5)	17,1(5)	-2,6(4)	8,3(4)	1,2(4)
C20	13,7(5)	14,3(4)	12,6(4)	0,7(3)	4,4(3)	1,3(4)

**Tabelle 6.35:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **25**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Pt1	8142,6(2)	6296,3(2)	7193,3(2)	10,72(4)
Pt2	6522,2(2)	4728,8(2)	5567,4(2)	12,96(4)
Cl1	6328,4(9)	7073,5(5)	5332,1(4)	37,0(2)
Cl2	5435,6(10)	7853,9(6)	6069,0(6)	59,2(4)
S1	7449,0(7)	4787,2(4)	8239,6(3)	21,18(19)
S2	7950,3(7)	4384,9(4)	7152,9(3)	16,74(18)
S3	5259,6(6)	5302,1(4)	7162,4(3)	15,35(17)
S4	5180,3(7)	4048,3(4)	7101,6(3)	20,09(19)
N1	7531,2(19)	5825,5(11)	7806,1(10)	11,7(6)
N2	8332(2)	5475,8(12)	6935,8(10)	12,8(6)
N3	5996(2)	5255,5(11)	6167,3(10)	14,3(6)
N4	6003(2)	4169,3(11)	6136,8(10)	14,6(6)
C1	7105(3)	6082,7(15)	8274,6(13)	18,1(7)
C2	6421(3)	5703,8(15)	8576,1(14)	20,9(8)
C3	6969(3)	5199,8(16)	8776,4(13)	24,7(8)
C4	7636(2)	5296,4(14)	7767,5(12)	13,5(7)
C5	8021(2)	5098,9(13)	7252,3(12)	11,7(6)
C6	8585(3)	4293,4(15)	6532,1(13)	19,9(8)
C7	9268(3)	4773,6(14)	6415,1(13)	18,2(7)
C8	8708(3)	5321,8(14)	6413,6(12)	15,9(7)
C9	8865(3)	6696,5(13)	6620,8(13)	14,7(7)
C10	8508(3)	6742,3(15)	6109,0(13)	18,7(7)
C11	9022(3)	7026,5(15)	5722,6(13)	22,5(8)
C12	9924(3)	7266,9(14)	5831,9(14)	21,2(8)
C13	10309(3)	7220,9(14)	6331,0(14)	19,2(7)
C14	9781(2)	6944,5(14)	6717,1(13)	16,7(7)
C15	7824(2)	7044,0(13)	7489,6(12)	14,1(7)
C16	7052(3)	7369,7(14)	7288,6(13)	16,7(7)

C17	6786(3)	7872,2(15)	7507,6(14)	23,3(8)
C18	7280(3)	8074,0(15)	7941,8(14)	24,3(8)
C19	8043(3)	7765,0(16)	8150,4(15)	25,6(8)
C20	8316(3)	7259,1(15)	7928,3(14)	21,4(8)
C21	6036(3)	5860,6(14)	6131,1(13)	17,8(7)
C22	5230(3)	6149,9(14)	6440,8(12)	16,9(7)
C23	5340(3)	6038,4(14)	7021,4(13)	16,0(7)
C24	5673(2)	5006,6(14)	6577,8(12)	13,1(7)
C25	5662(2)	4390,0(14)	6557,3(12)	13,7(7)
C26	5633(3)	3349,7(15)	7017,6(15)	28,3(9)
C27	6361(2)	3278,2(14)	6579,4(13)	16,4(7)
C28	6025(3)	3564,3(14)	6084,4(13)	21,3(8)
C29	6982(3)	4147,2(14)	5068,8(12)	16,1(7)
C30	6313(3)	3813,4(15)	4801,9(13)	20,3(8)
C31	6608(3)	3344,6(16)	4523,0(13)	23,3(8)
C32	7600(3)	3209,1(16)	4491,8(13)	25,2(9)
C33	8290(3)	3547,5(17)	4735,1(15)	26,5(9)
C34	7985(3)	4009,9(15)	5019,1(13)	20,7(8)
C35	6982(3)	5302,6(14)	5057,6(13)	18,1(7)
C36	6347(3)	5537,0(15)	4689,3(13)	21,1(8)
C37	6636(3)	5947,6(17)	4343,6(15)	31,8(10)
C38	7590(4)	6149,8(17)	4360,2(15)	35,0(11)
C39	8252(3)	5930,2(18)	4715,9(15)	32,1(10)
C40	7958(3)	5512,2(16)	5053,4(13)	23,1(8)
C41	6539(3)	7629,5(18)	5764,8(17)	36,6(10)

**Tabelle 6.36:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **25-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	12,71(6)	9,08(7)	10,36(6)	0,15(4)	-0,61(4)	0,34(5)
Pt2	16,50(7)	12,62(7)	9,75(6)	-0,15(4)	2,26(5)	3,34(5)
Cl1	48,5(7)	30,7(6)	31,7(5)	5,7(4)	-11,1(5)	-2,5(5)
Cl2	43,4(7)	49,3(8)	84,9(10)	-20,2(7)	2,0(7)	0,6(6)
S1	33,2(5)	15,8(5)	14,6(4)	4,7(3)	2,5(4)	0,8(4)
S2	22,4(4)	10,7(4)	17,1(4)	-0,6(3)	-2,2(3)	-0,3(3)
S3	19,2(4)	14,9(4)	12,0(4)	-2,2(3)	3,8(3)	0,2(3)
S4	26,6(5)	15,5(5)	18,2(4)	2,9(3)	9,8(4)	3,0(4)
N1	11,8(13)	13,7(15)	9,8(13)	-1,1(10)	-0,3(10)	-1,0(11)
N2	14,6(14)	14,3(15)	9,5(13)	-0,9(10)	-4,1(10)	0,7(11)
N3	15,1(14)	13,6(15)	14,3(14)	0,7(11)	-0,2(11)	2,4(12)
N4	16,8(15)	13,5(16)	13,5(14)	0,5(11)	0,8(11)	3,3(12)
C1	20,0(18)	17,9(19)	16,5(17)	-4,3(13)	6,1(14)	0,2(15)
C2	23,0(19)	22(2)	17,8(18)	-0,3(14)	5,3(14)	-1,3(16)

C3	34(2)	27(2)	13,1(17)	2,3(14)	1,9(15)	0,0(17)
C4	13,9(16)	14,3(18)	12,4(16)	0,6(12)	-3,2(12)	-2,9(13)
C5	14,3(16)	8,1(17)	12,6(15)	-1,9(12)	-5,2(12)	1,0(13)
C6	23,6(19)	15,0(19)	21,0(18)	-6,3(14)	3,3(14)	0,4(15)
C7	16,3(17)	19(2)	19,2(17)	-4,6(13)	2,5(13)	0,9(15)
C8	19,4(18)	18,6(19)	9,6(15)	-1,5(13)	1,2(13)	-1,0(14)
C9	19,1(17)	7,4(17)	17,6(17)	-1,3(12)	1,6(13)	3,9(13)
C10	21,6(18)	18(2)	16,6(17)	-1,9(13)	0,1(14)	-3,4(15)
C11	35(2)	21(2)	12,1(17)	-1,1(13)	2,8(15)	2,6(17)
C12	28(2)	12,1(19)	23,6(19)	0,6(14)	13,7(15)	3,2(15)
C13	15,8(17)	13,5(19)	28,2(19)	0,0(14)	5,2(14)	2,3(14)
C14	16,8(17)	14,9(19)	18,5(17)	2,0(13)	1,6(13)	5,7(14)
C15	16,1(16)	11,7(17)	14,5(16)	2,7(12)	4,2(13)	-3,1(13)
C16	19,6(18)	15,9(19)	14,7(16)	2,4(13)	2,6(13)	-1,3(14)
C17	25,2(19)	20(2)	24,3(19)	8,2(15)	10,3(15)	6,6(16)
C18	31(2)	10,9(19)	31(2)	-2,5(14)	10,5(16)	1,9(16)
C19	31(2)	20(2)	26(2)	-6,8(15)	1,9(16)	-2,0(17)
C20	20,9(19)	19(2)	24,2(19)	-4,3(14)	-5,1(14)	7,3(15)
C21	25,8(19)	13,2(19)	14,4(16)	4,4(13)	5,3(14)	3,4(15)
C22	22,2(18)	11,0(18)	17,4(17)	0,7(13)	0,0(14)	4,7(14)
C23	18,2(17)	12,0(18)	17,7(17)	-2,3(13)	-1,2(13)	-0,1(14)
C24	11,8(16)	13,8(18)	13,6(16)	-2,1(12)	0,3(12)	-1,1(13)
C25	14,0(16)	12,6(18)	14,4(16)	0,6(12)	-0,4(13)	1,3(13)
C26	44(3)	15(2)	26(2)	2,1(15)	14,3(18)	2,1(18)
C27	16,4(17)	10,4(18)	22,4(18)	1,1(13)	-2,1(14)	0,5(14)
C28	39(2)	10,3(18)	14,3(17)	-3,7(13)	2,0(15)	3,8(16)
C29	23,9(18)	15,4(18)	8,9(15)	1,9(12)	3,9(13)	4,2(14)
C30	23,7(19)	22(2)	15,3(17)	-1,2(14)	-0,2(14)	8,2(15)
C31	34(2)	22(2)	14,4(17)	-4,0(14)	-3,6(15)	-0,5(17)
C32	41(2)	22(2)	13,4(17)	-1,8(14)	5,9(16)	13,4(18)
C33	25(2)	28(2)	27(2)	-0,6(16)	8,5(16)	8,4(17)
C34	23,0(19)	23(2)	16,1(17)	-0,3(14)	3,0(14)	1,9(15)
C35	29(2)	13,7(18)	11,6(16)	-3,1(13)	6,7(14)	2,4(15)
C36	26(2)	18(2)	19,3(18)	0,9(14)	7,8(15)	8,4(16)
C37	44(3)	28(2)	23(2)	6,5(16)	6,9(18)	10(2)
C38	66(3)	18(2)	21(2)	1,6(15)	14(2)	-4(2)
C38	66(3)	18(2)	21(2)	1,6(15)	14(2)	-4(2)
C39	43(3)	33(2)	20,1(19)	-7,8(16)	8,0(17)	-18(2)
C40	29(2)	28(2)	12,5(17)	-2,3(14)	2,2(14)	-6,6(17)

**Tabelle 6.37:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **25·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pt1	8353,9(2)	6020,3(2)	4721,2(2)	13,19(3)
Pt2	5989,6(2)	10377,4(2)	2265,2(2)	16,36(4)
Cl1	5418,4(9)	6742,1(9)	9019,0(10)	34,1(2)
Cl2	6432,4(10)	5054,8(11)	10331,6(12)	41,8(3)
S1	10631,3(9)	9280,3(8)	2677,4(10)	30,6(2)
S2	9595,4(8)	8791,1(8)	5261,2(10)	27,4(2)
S3	3143,6(8)	11168,9(8)	5054,2(9)	23,9(2)
S4	2370,6(8)	9204,3(8)	4922,9(10)	26,6(2)
N1	9359(2)	7420(2)	3322(3)	15,7(6)
N2	8670(2)	6866(2)	5583(3)	17,5(6)
N3	5139(2)	11125(2)	3394(3)	17,3(6)
N4	4437(2)	9465(2)	3227(3)	18,0(6)
C1	9714(3)	7622(3)	2072(3)	22,2(8)
C2	9970(3)	8813(3)	1217(3)	22,5(8)
C3	10911(3)	9372(3)	1225(4)	27,3(9)
C4	9711(3)	8090(3)	3597(3)	18,9(7)
C5	9269(3)	7800(3)	4895(3)	18,7(7)
C6	8169(3)	6471(3)	6869(3)	23,7(8)
C7	8690(4)	7018(4)	7370(4)	32,5(10)
C8	8724(4)	8238(4)	6824(4)	34,7(10)
C9	7427(3)	4724(3)	6161(3)	15,2(6)
C10	6281(3)	4599(3)	6635(3)	20,8(7)
C11	5648(3)	3725(3)	7682(3)	26,0(8)
C12	6151(4)	2934(3)	8290(3)	28,2(9)
C13	7280(4)	3014(3)	7839(3)	26,5(8)
C14	7913(3)	3902(3)	6790(3)	22,3(8)
C15	8122(3)	5352(3)	3752(3)	15,6(6)
C16	7166(3)	5400(3)	3554(3)	20,6(7)
C17	7047(3)	5015(3)	2788(3)	24,7(8)
C18	7884(4)	4559(3)	2196(4)	30,5(9)
C19	8839(4)	4501(4)	2365(4)	35,1(10)
C20	8964(4)	4886(3)	3133(4)	27,0(9)
C21	5648(3)	12070(3)	3381(3)	21,1(7)
C22	4863(3)	12804(3)	3801(3)	21,1(7)
C23	3969(3)	12204(3)	5021(3)	21,4(7)
C24	4120(3)	10737(3)	4060(3)	16,8(7)
C25	3727(3)	9770(3)	3976(3)	18,3(7)
C26	2276(3)	7982(3)	4704(4)	30,5(9)
C27	3381(3)	7615(3)	4246(3)	22,3(8)
C28	4154(3)	8493(3)	3101(4)	26,5(9)
C29	6587(3)	9574(3)	1244(3)	18,2(7)
C30	6320(3)	9799(3)	273(3)	20,3(7)
C31	6585(3)	9152(3)	-348(4)	26,7(8)

C32	7127(3)	8253(3)	-26(3)	26,0(8)
C33	7405(3)	8011(3)	920(3)	23,4(8)
C34	7144(3)	8662(3)	1547(3)	20,9(7)
C35	7426(3)	11330(3)	1463(3)	17,6(7)
C36	7591(3)	12369(3)	550(3)	21,5(7)
C37	8522(3)	13106(3)	85(3)	26,8(9)
C38	9336(3)	12812(3)	514(4)	27,6(9)
C39	9197(3)	11794(3)	1405(4)	27,2(8)
C40	8259(3)	11065(3)	1864(3)	23,9(8)
C41	5167(6)	5400(6)	10179(6)	32,4(14)
C42	5572(11)	5280(14)	9536(11)	37(3)

**Tabelle 6.38:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **25·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	13,82(6)	10,96(6)	14,29(6)	-6,44(5)	-3,73(5)	-0,75(4)
Pt2	12,67(7)	14,85(7)	19,60(7)	-8,85(5)	-2,65(5)	-0,47(5)
Cl1	36,2(6)	36,4(6)	30,9(5)	-15,2(5)	-13,8(5)	7,3(5)
Cl2	35,9(6)	51,6(7)	51,9(7)	-22,7(6)	-31,0(6)	10,2(5)
S1	32,9(6)	19,7(5)	33,9(6)	-2,3(4)	-16,0(5)	-11,5(4)
S2	24,9(5)	24,8(5)	44,0(6)	-24,4(5)	-14,8(5)	2,0(4)
S3	15,7(4)	24,9(5)	29,7(5)	-17,0(4)	-1,7(4)	-0,3(4)
S4	13,1(4)	22,9(5)	38,8(6)	-17,4(4)	-0,4(4)	-2,1(3)
N1	14,7(14)	11,0(13)	15,7(14)	-4,5(11)	-1,1(11)	-2,9(10)
N2	16,5(15)	18,3(14)	19,6(15)	-10,6(12)	-6,5(12)	3,0(11)
N3	16,3(15)	14,7(14)	19,9(15)	-9,5(12)	-3,8(12)	1,0(11)
N4	14,3(14)	16,3(14)	20,7(15)	-8,6(12)	-3,4(12)	0,1(11)
C1	25(2)	19,2(17)	16,8(17)	-5,4(14)	-4,7(15)	-0,6(14)
C2	23,5(19)	19,5(18)	19,5(18)	-6,3(15)	-5,6(15)	0,8(14)
C3	24(2)	20,5(19)	24(2)	-1,3(15)	-4,2(16)	-5,4(15)
C4	14,3(17)	14,1(16)	24,9(18)	-5,7(14)	-6,9(14)	-0,1(13)
C5	17,0(17)	17,1(16)	29,1(19)	-15,2(15)	-10,8(15)	3,4(13)
C6	27(2)	27(2)	20,2(18)	-13,9(16)	-8,0(16)	2,3(16)
C7	41(3)	36(2)	36(2)	-22(2)	-23(2)	8,7(19)
C8	50(3)	35(2)	43(3)	-30(2)	-28(2)	13(2)
C9	17,1(16)	11,2(15)	15,1(15)	-6,2(12)	-3,3(13)	-1,0(12)
C10	21,3(18)	13,8(16)	20,6(18)	-6,4(14)	-3,0(15)	2,7(13)
C11	21,7(19)	22,1(19)	22,4(19)	-10,3(15)	3,8(15)	0,2(15)
C12	39(2)	18,4(18)	16,1(18)	-5,7(15)	-1,9(17)	-0,6(16)
C13	40(2)	19,6(18)	20,3(18)	-6,0(15)	-15,8(18)	5,4(17)
C14	26(2)	19,3(18)	24,5(19)	-10,3(15)	-12,4(16)	3,3(15)
C15	20,3(17)	10,2(14)	15,7(16)	-5,6(12)	-6,3(13)	-0,4(12)
C16	21,9(18)	20,4(17)	19,5(17)	-9,2(14)	-7,1(15)	-0,8(14)



C17	31(2)	19,3(18)	26(2)	-6,6(15)	-16,2(17)	-2,9(15)
C18	45(3)	28(2)	32(2)	-17,4(18)	-24(2)	4,9(19)
C19	45(3)	41(3)	42(3)	-33(2)	-25(2)	23(2)
C20	32(2)	32(2)	35(2)	-24,1(19)	-20,1(19)	11,2(17)
C21	15,5(17)	20,7(18)	28,3(19)	-13,7(16)	-6,1(15)	-0,7(14)
C22	20,4(18)	16,6(17)	28,0(19)	-12,2(15)	-8,4(15)	0,4(14)
C23	19,1(18)	23,2(18)	26,4(19)	-15,1(16)	-8,5(15)	1,9(14)
C24	14,1(16)	15,9(16)	19,2(17)	-8,4(13)	-4,6(13)	2,9(13)
C25	13,3(16)	14,8(16)	23,7(18)	-7,3(14)	-5,3(14)	0,8(13)
C26	21(2)	25(2)	42(2)	-19,3(19)	-2,8(18)	-6,5(16)
C27	22,6(19)	17,5(17)	27,4(19)	-11,1(15)	-8,8(16)	-0,8(14)
C28	23(2)	22,2(19)	32(2)	-17,6(17)	-1,4(16)	-5,3(15)
C29	11,8(16)	20,5(17)	19,0(17)	-9,9(14)	-0,7(13)	-2,3(13)
C30	17,7(17)	16,2(17)	22,0(18)	-6,8(14)	-4,1(14)	0,6(13)
C31	26(2)	32(2)	22,8(19)	-14,7(17)	-7,6(16)	0,0(17)
C32	26(2)	22,9(19)	23,4(19)	-13,0(16)	-0,6(16)	-1,0(15)
C33	18,0(18)	17,7(17)	24,6(19)	-8,1(15)	0,1(15)	1,3(14)
C34	15,6(17)	21,6(18)	19,4(17)	-8,4(15)	-1,0(14)	-1,9(14)
C35	12,5(16)	21,3(17)	17,0(16)	-10,4(14)	-1,4(13)	-1,1(13)
C36	22,2(19)	20,2(18)	18,4(17)	-9,9(14)	-2,4(15)	0,6(14)
C37	28(2)	20,2(18)	21,7(19)	-8,8(15)	0,8(16)	-4,9(15)
C38	23(2)	28(2)	32(2)	-19,3(18)	-2,4(17)	-7,1(16)
C39	20,0(19)	36(2)	26(2)	-14,2(18)	-8,0(16)	-2,2(16)
C40	18,1(18)	25,2(19)	23,1(19)	-9,2(16)	-4,0(15)	0,1(15)
C41	30(4)	47(4)	30(4)	-21(3)	-16(3)	8(3)
C42	24(7)	73(11)	21(6)	-31(7)	-6(5)	9(7)

**Tabelle 6.39:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **25·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Pt1	10553,1(2)	3449,9(2)	4333,4(2)	8,67(2)
Cl1	13782,4(7)	3669,0(3)	5195,7(3)	15,81(8)
S1	4624,1(7)	4068,2(3)	2342,5(3)	12,56(8)
S2	7507,2(7)	5455,7(3)	2468,1(3)	14,68(9)
N1	7781(2)	3329,8(9)	3503,9(11)	10,5(3)
N2	10169(2)	4566,0(9)	3706,0(10)	10,0(3)
C1	6603(3)	2590,9(10)	3416,7(13)	13,8(3)
C2	5246(3)	2488,2(10)	2471,0(13)	12,4(3)
C3	3524(3)	3093,5(11)	2322,3(13)	14,0(3)
C4	7024(3)	3949,9(10)	3054,0(12)	10,6(3)
C5	8421(3)	4650,8(10)	3149,9(12)	9,9(3)
C6	9512(3)	6171,4(11)	2864,8(14)	15,1(3)
C7	11646(3)	5790,5(11)	3098,9(13)	14,0(3)
C8	11709(3)	5200,6(10)	3892,7(13)	12,4(3)

C9	10562(3)	2378,9(10)	4889,0(12)	11,6(3)
C10	8981(3)	2164,0(11)	5423,3(13)	14,2(3)
C11	8852(3)	1411,7(12)	5775,4(14)	17,6(4)
C12	10311(3)	849,2(12)	5614,1(14)	17,9(4)
C13	11901(3)	1045,4(11)	5091,5(14)	17,3(4)
C14	12022(3)	1802,7(11)	4745,6(13)	14,5(3)

**Tabelle 6.40:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **27**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	8,19(3)	9,56(3)	8,12(3)	0,31(2)	0,68(2)	-0,91(2)
Cl1	12,23(19)	17,1(2)	16,3(2)	1,78(16)	-4,04(15)	-2,91(16)
S1	9,49(18)	11,40(19)	15,7(2)	-0,96(16)	-1,65(15)	0,58(15)
S2	14,4(2)	10,0(2)	18,3(2)	1,95(16)	-2,33(16)	-0,05(16)
N1	11,0(7)	11,1(7)	9,2(6)	0,0(5)	0,7(5)	-1,2(5)
N2	10,5(6)	11,0(7)	8,4(6)	-0,2(5)	1,0(5)	-0,8(5)
C1	12,3(8)	10,5(8)	17,5(9)	1,9(6)	-2,0(6)	-2,8(6)
C2	11,8(8)	10,2(8)	14,7(8)	-1,5(6)	0,2(6)	-2,5(6)
C3	12,0(8)	13,2(8)	15,9(8)	-0,9(7)	-0,5(6)	-3,0(6)
C4	9,7(7)	12,2(8)	9,9(7)	-2,4(6)	1,3(6)	0,0(6)
C5	10,2(7)	9,5(7)	10,1(7)	-0,8(6)	1,7(6)	0,0(6)
C6	16,1(8)	9,3(8)	19,6(9)	1,3(7)	1,5(7)	-1,5(6)
C7	14,3(8)	11,4(8)	16,5(8)	0,6(7)	3,0(7)	-2,8(6)
C8	12,5(8)	9,6(7)	14,5(8)	-1,1(6)	-0,1(6)	-4,0(6)
C9	12,8(8)	12,5(8)	9,0(7)	1,3(6)	0,2(6)	-2,2(6)
C10	13,8(8)	16,9(9)	11,8(8)	1,2(7)	1,6(6)	-2,3(7)
C11	19,8(9)	18,5(9)	14,5(9)	1,6(7)	3,2(7)	-6,8(7)
C12	25,7(10)	13,0(8)	14,2(8)	0,8(7)	-0,3(7)	-4,5(7)
C13	21,7(9)	13,1(8)	16,2(9)	-0,6(7)	0,1(7)	-0,3(7)
C14	14,6(8)	14,8(8)	14,1(8)	0,8(7)	2,5(7)	-1,8(7)

**Tabelle 6.41:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **27**.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Pt1	2098.2(2)	6978.9(2)	3409.2(2)	11.09(2)
Cl1	-517(4)	6219.8(13)	5162(2)	20.1(6)
Cl1A	-554(7)	6126(5)	5172(4)	51.7(13)
Cl2	2413(7)	6407(3)	6791(3)	19.9(6)
Cl2A	2338(13)	6472(5)	6737(5)	36.7(15)
Cl3	2698(6)	5277(2)	5621(3)	32.2(6)
Cl3A	3206(19)	5399(5)	5591(4)	49.3(16)
Cl4	5300.3(7)	6831.7(2)	4195.6(3)	17.98(8)
S1	-939.7(7)	5154.1(2)	1953.6(4)	20.86(9)

S2	-3623.6(7)	6337.3(2)	1542.8(3)	17.12(8)
N1	1816(2)	6020.2(7)	2862.3(10)	13.4(3)
N2	-669(2)	7022.7(7)	2648.4(11)	12.4(3)
C1	3347(3)	5498.6(9)	3064.2(13)	17.0(3)
C2	3206(3)	4963.6(9)	2339.9(13)	18.6(3)
C3	1204(3)	4598.4(9)	2260.1(15)	21.6(4)
C4	44(3)	5896.3(9)	2410.5(12)	13.9(3)
C5	-1349(3)	6478.0(9)	2252.7(12)	13.3(3)
C6	-4726(3)	7155.0(10)	1397.7(14)	18.5(3)
C7	-3064(3)	7672.9(9)	1535.3(13)	16.6(3)
C8	-1866(3)	7634.5(9)	2489.9(12)	15.2(3)
C9	2053(3)	7872.5(9)	3986.5(12)	13.6(3)
C10	480(3)	8041.2(9)	4482.8(13)	17.8(3)
C11	447(3)	8648.2(10)	4924.5(13)	23.0(4)
C12	1970(4)	9108.3(10)	4880.8(14)	23.5(4)
C13	3551(3)	8955.1(10)	4393.3(13)	20.8(4)
C14	3593(3)	8346.9(9)	3961.8(12)	16.1(3)
C15	2034(5)	6114(2)	5654(3)	15.9(16)
C15A	2033(8)	6175(2)	5603(3)	29(3)
H15	3007(7)	6399(3)	5262(4)	19
H15A	2777(9)	6522(3)	5192(4)	35

**Tabelle 6.42:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **27·CHCl<sub>3</sub>**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	10.00(3)	13.04(3)	9.66(3)	0.07(2)	-0.46(2)	-0.29(2)
Cl1	16.7(8)	19.2(10)	24.0(8)	2.5(4)	1.5(6)	6.5(4)
Cl1A	26.9(15)	88(3)	37.0(17)	9(2)	-6.4(12)	4.3(17)
Cl2	19.8(10)	22.7(8)	17.9(9)	-2.2(6)	5.2(6)	-4.7(7)
Cl2A	41(3)	38(3)	34(2)	-11.7(17)	14.6(16)	-19.1(18)
Cl3	39.1(11)	31.5(9)	23.2(8)	-3.8(6)	-5.5(8)	20.1(8)
Cl3A	70(4)	52(2)	23.9(9)	-1.8(16)	1.3(19)	43(2)
Cl4	12.31(18)	21.6(2)	18.3(2)	-0.40(16)	-3.85(15)	0.03(15)
S1	17.4(2)	13.41(19)	30.0(2)	-3.64(17)	-2.60(18)	-1.62(16)
S2	11.89(18)	17.7(2)	20.1(2)	-1.57(16)	-3.26(15)	-1.28(15)
N1	14.2(6)	13.8(6)	11.8(6)	0.6(5)	0.7(5)	1.2(5)
N2	11.1(6)	13.0(6)	12.7(6)	-0.2(5)	0.6(5)	0.8(5)
C1	16.4(8)	16.6(8)	16.7(8)	0.4(6)	-1.2(6)	4.5(6)
C2	19.3(8)	16.9(8)	19.5(8)	-0.8(6)	2.1(7)	4.1(6)
C3	23.8(9)	13.2(8)	26.4(10)	0.8(7)	-0.9(7)	1.6(7)
C4	14.2(7)	13.0(7)	14.2(7)	0.0(6)	1.0(6)	-0.8(6)
C5	11.4(7)	15.2(7)	12.9(7)	0.8(6)	0.3(6)	-0.3(6)
C6	13.0(8)	19.4(8)	21.9(9)	0.7(7)	-2.2(6)	1.3(6)

C7	14.9(8)	18.1(8)	16.0(8)	4.2(6)	-0.2(6)	1.6(6)
C8	13.5(7)	14.0(7)	17.1(8)	-0.5(6)	-1.2(6)	1.4(6)
C9	15.3(7)	14.9(7)	9.5(7)	0.0(6)	-1.6(6)	0.9(6)
C10	19.5(8)	20.1(8)	14.2(8)	-0.7(6)	3.1(6)	0.2(6)
C11	30.1(10)	24.6(10)	14.7(8)	-2.4(7)	4.1(7)	4.9(8)
C12	34.9(11)	18.2(9)	15.4(8)	-2.9(7)	-3.2(7)	3.1(8)
C13	27.1(10)	15.8(8)	17.2(8)	1.0(6)	-5.0(7)	-3.2(7)
C14	17.1(8)	17.2(8)	13.4(7)	1.2(6)	-0.3(6)	-1.5(6)
C15	13(3)	25(3)	10(3)	5(2)	2(2)	2(2)
C15A	32(6)	27(4)	29(5)	6(4)	9(4)	14(4)

**Tabelle 6.43:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **27·CHCl<sub>3</sub>**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Pt1	5276,3(2)	2755,2(2)	3351,2(2)	12,21(3)
Cl1	4688,5(9)	4978,7(5)	3569,3(4)	23,8(2)
Cl1A	7610(20)	1791(14)	2403(10)	22(6)
Cl2	3428,3(8)	3763,5(5)	4660,4(3)	18,4(2)
Cl2A	7550(30)	1222(18)	3890(11)	37(7)
Cl3	6972,1(14)	1524,6(6)	2884,5(7)	23,2(5)
Cl3A	3913(13)	4186(17)	3747(6)	37(4)
S1	9836,4(7)	4601,4(4)	3608,7(3)	18,48(12)
S3	9162,5(8)	3702,5(5)	5033,1(3)	26,56(14)
N1	7243(2)	3649,8(14)	3085,1(10)	15,6(4)
N2	6683(2)	2823,7(14)	4340,3(11)	16,3(4)
C1	7575(3)	3946(2)	2338,4(12)	21,5(5)
C2	9327(3)	4060,5(19)	2196,8(13)	21,2(5)
C3	10005(3)	4865,6(19)	2646,4(14)	23,3(5)
C4	8182(3)	3863,5(16)	3613,7(12)	14,8(4)
C5	7847(3)	3407,0(17)	4333,9(12)	15,3(4)
C6	8333(3)	3100(2)	5809,9(14)	28,5(6)
C7	6624(3)	2848(2)	5688,2(14)	25,1(5)
C8	6329(3)	2292,2(18)	5011,1(14)	22,8(5)
C9	3611(3)	1825,8(19)	3697,2(13)	20,8(5)
C10	1981(3)	1984(2)	3670,9(14)	26,5(6)
C11	918(4)	1337(3)	3966,6(16)	40,1(8)
C12	1495(5)	516(3)	4290,5(17)	48,4(10)
C13	3091(5)	332(2)	4307,2(17)	44,6(9)
C14	4148(4)	969(2)	4005,1(15)	30,6(6)
C15	4058(3)	2804,0(16)	2387,3(12)	14,0(4)
C16	3783(3)	3663,8(18)	2033,7(13)	17,9(5)
C17	3016(3)	3698,3(19)	1355,2(13)	20,0(5)
C18	2483(3)	2877,5(19)	1024,9(13)	21,8(5)
C19	2720(3)	2015,2(19)	1378,4(13)	20,6(5)

C20	3501(3)	1980,1(18)	2047,0(13)	18,6(5)
C21	3881(6)	3825(6)	3723(3)	14,3(10)
C21A	6690(60)	1540(30)	3040(30)	100(20)

**Tabelle 6.44:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **32**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	12,65(4)	13,39(4)	10,60(4)	0,12(3)	0,35(3)	-1,06(3)
Cl1	37,1(5)	11,4(3)	23,2(4)	-0,3(2)	8,0(3)	2,3(3)
Cl1A	26(10)	22(10)	18(10)	-4(7)	14(7)	-8(7)
Cl2	18,5(3)	25,3(4)	11,5(3)	-0,8(2)	3,2(2)	4,2(2)
Cl2A	31(12)	61(16)	19(10)	11(9)	-15(8)	8(10)
Cl3	21,8(6)	21,7(6)	26,0(6)	-10,3(3)	-2,2(3)	7,9(3)
Cl3A	31(4)	51(9)	28(4)	-17(5)	8(2)	-12(5)
S1	16,6(3)	19,8(3)	19,1(3)	0,3(2)	0,6(2)	-5,2(2)
S3	22,3(3)	40,7(4)	16,5(3)	2,7(3)	-4,3(2)	-13,4(3)
N1	14,7(9)	19,8(10)	12,4(9)	0,8(7)	2,5(7)	-1,0(7)
N2	17,1(9)	18,8(10)	13,1(9)	0,8(7)	0,2(7)	-0,8(7)
C1	20,2(12)	33,1(14)	11,5(10)	2,2(10)	3,0(9)	-6,0(10)
C2	20,4(12)	27,6(13)	15,8(11)	0,8(10)	6,2(9)	-3,2(10)
C3	22,3(12)	26,1(13)	21,6(12)	5,4(10)	3,3(10)	-4,9(10)
C4	15,6(10)	15,4(10)	13,4(10)	-0,6(8)	2,8(8)	0,6(8)
C5	15,8(10)	18,0(11)	12,2(10)	-0,2(8)	-0,2(8)	-0,1(8)
C6	25,1(13)	43,5(17)	16,9(12)	8,7(11)	-4,2(10)	-9,8(12)
C7	23,6(13)	36,1(15)	15,6(11)	3,2(10)	-0,5(9)	-6,5(11)
C8	23,7(12)	25,4(13)	19,4(12)	6,0(10)	-0,8(10)	-4,4(10)
C9	24,7(12)	24,3(13)	13,4(10)	-0,5(9)	-0,8(9)	-10,5(10)
C10	23,8(13)	37,0(15)	18,8(12)	-4,2(11)	4,2(10)	-9,7(11)
C11	35,9(17)	59(2)	25,6(14)	-15,0(15)	11,0(12)	-25,1(15)
C12	71(3)	52(2)	23,4(15)	-3,6(14)	13,5(15)	-41,8(19)
C13	80(3)	28,4(16)	25,6(15)	5,0(12)	-6,7(16)	-28,2(17)
C14	43,1(17)	23,9(14)	24,3(13)	2,7(11)	-9,6(12)	-12,4(12)
C15	13,2(10)	18,6(11)	10,3(9)	-1,3(8)	2,0(8)	-1,7(8)
C16	16,9(11)	20,8(12)	16,0(11)	-0,2(9)	0,3(8)	2,0(9)
C17	17,7(11)	26,9(13)	15,4(11)	3,0(9)	0,9(9)	3,3(9)
C18	17,4(11)	35,0(14)	13,1(10)	-0,6(10)	1,0(9)	1,9(10)
C19	18,2(11)	26,9(13)	16,8(11)	-5,5(9)	1,8(9)	-4,5(9)
C20	20,6(11)	20,2(11)	15,1(11)	-1,3(9)	3,2(9)	-2,8(9)
C21	13,0(14)	17(2)	13,0(16)	3,1(16)	-0,4(11)	-0,7(16)

**Tabelle 6.45:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **32**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pt1	5790,1(2)	5790,1(2)	7500	14,71(4)
S1	6857,3(2)	7377,3(2)	7392,5(6)	21,20(13)
N1	6063,6(7)	6518,2(7)	7394,7(18)	15,6(4)
C1	5783,1(9)	6750,9(9)	7327(2)	18,9(5)
C2	5977,8(9)	7180,2(9)	8073(2)	19,2(5)
C3	6433,9(10)	7568,7(10)	7607(2)	22,5(5)
C4	6512,3(9)	6771,9(8)	7444(2)	15,8(4)
C5	5115,1(9)	5602,9(9)	7351(2)	16,7(4)
C6	4779,1(9)	5362,4(9)	8190(2)	20,5(5)
C7	4329,0(10)	5294,7(10)	8123(3)	25,2(6)
C8	4187,7(10)	5463,5(11)	7206(3)	27,8(6)
C9	3704,2(12)	5402,6(14)	7163(4)	41,8(9)
C10	4510,4(10)	5687,0(10)	6348(3)	25,7(6)
C11	4959,8(10)	5754,5(10)	6413(2)	21,3(5)

**Tabelle 6.46:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **35**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	13,45(5)	13,45(5)	14,47(6)	0,76(2)	-0,76(2)	4,66(5)
S1	19,7(3)	14,0(3)	25,5(3)	1,8(2)	2,1(2)	5,2(2)
N1	16,0(9)	14,9(9)	14,6(9)	0,5(7)	-1,5(7)	6,7(8)
C1	17,8(11)	17,8(11)	21,0(12)	0,5(9)	-2,8(9)	8,9(9)
C2	22,0(12)	16,1(11)	19,6(11)	0,1(9)	0,2(9)	9,6(9)
C3	27,7(13)	17,1(11)	24,5(13)	1,7(10)	0,4(10)	12,6(11)
C4	17,7(11)	13,8(10)	13,7(10)	0,7(8)	0,3(8)	6,3(9)
C5	15,1(11)	16,0(11)	17,5(11)	-2,7(8)	-2,3(8)	6,7(9)
C6	17,4(11)	17,7(11)	21,7(12)	-0,1(9)	-0,7(9)	5,3(10)
C7	19,7(12)	21,1(13)	29,1(14)	-3,7(11)	3,1(10)	6,1(10)
C8	19,0(12)	23,3(13)	40,2(16)	-7,9(12)	-5,6(11)	9,8(11)
C9	23,8(15)	42(2)	64(3)	-7,4(18)	-3,7(15)	19,9(15)
C10	21,9(12)	23,6(13)	31,0(14)	-3,3(11)	-7,9(10)	10,9(11)
C11	21,2(12)	18,7(11)	21,4(12)	1,1(9)	-1,4(10)	8,0(10)

**Tabelle 6.47:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **35**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pt1	-5765,3(2)	-5791,8(2)	-4248,0(4)	11,29(3)
Cl1	-3831,1(6)	-6243,3(8)	-6548,3(18)	69,0(6)
Cl2	-4050,8(7)	-6796,6(7)	-4540,2(16)	58,0(5)
Cl3	-4795,0(5)	-6909,5(6)	-6033,0(14)	46,7(4)
S1	-6867,1(4)	-7375,5(4)	-4117,0(11)	18,3(3)
S2	-7365,1(4)	-6832,6(4)	-4349,7(11)	18,1(3)

N1	-6052,6(13)	-6523,8(13)	-4158(3)	13,1(7)
N2	-6493,6(12)	-6052,1(13)	-4328(3)	11,9(7)
C1	-5786,1(16)	-6768,3(15)	-4098(4)	15,7(9)
C2	-5996,0(15)	-7206,8(15)	-4807(4)	15,7(8)
C3	-6451,9(17)	-7582,3(15)	-4323(4)	17,9(9)
C4	-6506,4(15)	-6766,2(14)	-4183(4)	13,4(8)
C5	-6759,2(14)	-6499,3(14)	-4287(4)	12,6(8)
C6	-7543,5(16)	-6396,8(18)	-4160(5)	20,4(9)
C7	-7151,7(14)	-5945,6(15)	-3687(4)	15,6(8)
C8	-6714,8(15)	-5757,5(15)	-4411(4)	16,2(9)
C9	-5567,5(15)	-5110,4(14)	-4335(4)	13,9(8)
C10	-5713,1(16)	-4935,0(15)	-5236(5)	17,3(9)
C11	-5641,4(17)	-4477,4(17)	-5233(5)	21,1(10)
C12	-5410,5(15)	-4173,1(14)	-4323(4)	18,2(9)
C13	-5347,1(19)	-3684,0(17)	-4300(5)	27,6(12)
C14	-5252,1(15)	-4339,0(15)	-3451(4)	17,4(8)
C15	-5326,9(16)	-4792,3(16)	-3454(5)	16,4(9)
C16	-5090,0(14)	-5616,2(14)	-4144(4)	12,9(8)
C17	-4760,0(16)	-5376,0(17)	-4998(4)	16,2(9)
C18	-4305,6(15)	-5308,6(16)	-4968(4)	18,4(9)
C19	-4148,0(16)	-5460,9(16)	-4071(5)	18,9(9)
C20	-3661,4(17)	-5383,8(19)	-4049(5)	27,1(11)
C21	-4467,0(16)	-5687,3(16)	-3201(4)	16,9(9)
C22	-4917,7(16)	-5763,6(15)	-3237(4)	15,1(8)
C23	-4244(2)	-6515(2)	-5479(6)	41,6(14)

**Tabelle 6.48:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **35-CHCl<sub>3</sub>**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	9,65(6)	9,30(6)	13,42(5)	0,98(6)	-0,77(6)	3,60(5)
Cl1	40,5(9)	75,7(14)	71,0(13)	37,7(11)	5,7(9)	14,1(9)
Cl2	50,2(10)	73,8(13)	55,5(10)	18,1(9)	3,3(8)	35,0(10)
Cl3	34,5(7)	42,6(8)	44,7(8)	-1,7(7)	-3,9(6)	5,4(6)
S1	14,1(5)	9,4(4)	27,1(8)	1,2(4)	1,3(4)	2,6(4)
S2	11,3(5)	14,9(5)	25,9(8)	-1,7(4)	-1,3(4)	5,0(4)
N1	12,6(15)	11,3(15)	16(2)	-0,7(13)	-3,6(14)	6,2(13)
N2	12,1(15)	12,3(15)	13,7(19)	-0,5(14)	-0,5(13)	7,9(13)
C1	13,1(18)	13,9(18)	20(2)	-0,9(16)	-2,0(16)	6,6(15)
C2	17,6(18)	14,2(18)	17(2)	-0,5(15)	1,6(16)	9,4(15)
C3	22(2)	10,1(17)	22(2)	0,1(16)	0,6(18)	8,1(16)
C4	14,6(18)	9,4(16)	13(2)	1,7(14)	-2,3(15)	3,7(14)
C5	12,1(17)	12,9(17)	14(2)	0,5(15)	1,2(15)	7,1(15)
C6	16(2)	24(2)	23(3)	-1,6(19)	-3,1(18)	11,8(19)

C7	11,9(17)	16,8(18)	19(2)	-0,2(16)	-1,3(15)	8,0(15)
C8	15,6(18)	13,5(19)	22(3)	5,1(16)	0,7(16)	9,4(16)
C9	13,3(17)	11,6(17)	18(2)	-0,3(15)	-0,5(15)	7,2(14)
C10	17,1(19)	14,7(18)	21(2)	3,0(16)	1,1(17)	8,3(16)
C11	20(2)	19(2)	26(3)	6,7(19)	3,4(18)	11,4(17)
C12	16,9(18)	8,9(18)	27(3)	0,0(16)	8,2(17)	5,0(15)
C13	28(3)	15(2)	40(3)	1(2)	3(2)	10,3(19)
C14	12,4(17)	14,7(18)	22(2)	-4,5(16)	1,1(15)	4,1(15)
C15	10,3(17)	15,3(19)	20(2)	-0,5(16)	-0,1(16)	3,5(15)
C16	8,6(16)	7,6(16)	20(2)	-1,6(14)	-1,6(14)	1,9(13)
C17	13,1(18)	17(2)	15(2)	1,4(17)	-3,4(15)	5,6(16)
C18	13,2(18)	16,1(19)	22(2)	-2,6(16)	0,5(15)	4,3(15)
C19	11,8(18)	15,0(18)	27(3)	-6,5(17)	-6,6(16)	4,4(15)
C20	16(2)	29(3)	38(3)	-8(2)	0(2)	13(2)
C21	14,6(18)	15,9(18)	19(2)	-1,9(16)	-6,4(16)	6,8(15)
C22	14,6(18)	14,0(18)	16(2)	-2,5(15)	-3,1(15)	6,5(15)
C23	31(3)	32(3)	56(4)	1(3)	-1(3)	12(2)

**Tabelle 6.49:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **35**·CHCl<sub>3</sub>.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pt1	-109,1(2)	5998,5(2)	3698,0(2)	11,54(2)
S1	511,3(8)	8321,1(4)	5843,9(3)	18,72(8)
S2	3114,0(9)	9188,5(4)	4487,6(3)	20,44(9)
N1	-925(2)	6794,7(11)	4755,3(8)	12,8(2)
N2	2137(2)	7287,7(11)	3735,0(8)	13,4(2)
C1	-2649(3)	6399,5(14)	5283,6(10)	15,8(3)
C2	-3386(3)	7189,5(15)	5908,6(11)	19,2(3)
C3	-1426(3)	7584,0(15)	6436,7(10)	20,4(3)
C4	340(3)	7594,1(13)	4947,1(9)	13,1(3)
C5	1915(3)	7934,3(13)	4325,8(9)	13,1(3)
C6	4769(3)	9327,8(16)	3604,8(11)	21,0(3)
C7	5595(3)	8261,7(15)	3334,6(11)	19,9(3)
C8	3698(3)	7508,8(14)	3097,7(10)	18,1(3)
C9	1049(3)	5264,2(14)	2710,6(10)	17,9(3)
C10	-2510(3)	4858,4(14)	3743,0(11)	19,0(3)

**Tabelle 6.50:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **37**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	12,95(3)	11,33(3)	10,37(3)	0,66(2)	0,88(2)	0,63(2)
S1	21,5(2)	20,2(2)	14,92(18)	-4,44(15)	6,28(15)	-6,30(15)
S2	27,3(2)	16,64(19)	18,02(19)	-2,21(15)	7,47(17)	-8,17(16)



N1	12,7(6)	14,5(6)	11,4(5)	1,8(4)	2,6(4)	-0,1(4)
N2	14,4(6)	14,0(6)	12,1(6)	2,0(5)	3,0(5)	0,5(5)
C1	14,5(7)	17,8(7)	15,5(7)	0,8(6)	3,8(6)	-2,5(6)
C2	16,4(7)	22,3(8)	19,4(8)	-2,2(6)	6,9(6)	-1,1(6)
C3	23,2(8)	22,9(8)	15,6(7)	-0,8(6)	6,9(6)	-5,6(7)
C4	13,1(6)	14,2(6)	12,3(6)	1,4(5)	2,7(5)	0,8(5)
C5	13,4(6)	13,4(6)	12,5(6)	1,6(5)	0,9(5)	-0,4(5)
C6	25,5(9)	20,1(8)	17,9(8)	2,1(6)	6,8(7)	-7,2(7)
C7	17,5(8)	23,8(8)	18,9(8)	5,7(6)	4,9(6)	-0,2(6)
C8	23,2(8)	17,7(8)	14,1(7)	0,7(6)	7,5(6)	-1,7(6)
C9	22,1(8)	17,4(7)	14,6(7)	-1,1(6)	3,5(6)	0,3(6)
C10	17,8(8)	17,8(8)	21,3(8)	-1,5(6)	0,8(6)	-2,6(6)

**Tabelle 6.51:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **37**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pt1	2942,1(2)	3489,0(2)	6964,1(2)	15,43(4)
Cl1	4717,9(8)	3768,2(13)	5833,8(10)	35,5(2)
Cl2	1854,4(6)	4448,7(9)	7991,4(7)	18,39(16)
S1	2176,2(8)	7059,1(13)	4256,9(9)	29,9(2)
S2	649,5(8)	4824,7(13)	3496,5(10)	34,3(3)
N1	2921(2)	5491(3)	6202(3)	17,2(6)
N2	1695(2)	3409(3)	5435(3)	20,0(6)
C1	3573(3)	6598(4)	6803(3)	24,3(8)
C2	3231(3)	8037(4)	6394(4)	28,5(9)
C3	3122(3)	8199(5)	5123(4)	35,9(11)
C4	2301(3)	5645(4)	5189(3)	18,7(7)
C5	1578(3)	4482(4)	4774(3)	21,5(7)
C6	72(3)	3146(5)	3234(5)	43,9(14)
C7	16(3)	2506(5)	4346(5)	43,1(13)
C8	1022(3)	2226(5)	5198(4)	29,5(9)
C9	4156(3)	3785(4)	8364(3)	23,8(8)
C10	2853(4)	1541(4)	7606(4)	30,5(9)
C11	3821(3)	2621(4)	6111(4)	25,8(8)

**Tabelle 6.52:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **41**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	15,94(6)	16,64(7)	14,49(6)	0,06(5)	5,75(4)	0,67(5)
Cl1	28,9(5)	50,5(7)	31,4(5)	-5,3(5)	15,5(4)	-3,6(5)
Cl2	16,8(4)	21,7(4)	17,4(4)	-4,0(3)	6,3(3)	-2,0(3)
S1	25,2(5)	39,4(6)	21,5(5)	14,7(4)	1,3(4)	4,9(4)
S2	23,4(5)	39,1(6)	27,7(5)	-13,0(5)	-12,0(4)	12,7(4)

N1	14,0(13)	20,7(15)	16,4(13)	3,5(11)	3,9(11)	-0,1(11)
N2	14,2(13)	27,8(17)	19,0(14)	-10,1(13)	6,5(11)	-4,4(12)
C1	23,0(18)	22,9(19)	23,3(18)	5,9(15)	1,1(14)	-6,3(15)
C2	20,9(19)	24,4(19)	39(2)	2,6(17)	6,8(17)	-3,3(15)
C3	25(2)	36(2)	43(3)	21(2)	3,4(19)	-3,3(18)
C4	14,6(15)	25,6(18)	15,6(15)	2,3(13)	3,9(12)	5,7(13)
C5	14,0(15)	32(2)	16,7(16)	-7,6(15)	2,0(13)	6,4(14)
C6	28(2)	40(3)	46(3)	-29(2)	-17(2)	13,9(19)
C7	18,5(19)	40(3)	69(4)	-35(3)	10(2)	-8,3(18)
C8	27(2)	35(2)	29(2)	-17,9(18)	13,4(17)	-13,1(17)
C9	17,8(17)	30(2)	21,2(17)	8,8(15)	2,5(14)	3,8(15)
C10	40(2)	18,9(18)	37(2)	0,3(17)	17,7(19)	-0,7(17)
C11	25,3(19)	28(2)	28(2)	-0,8(16)	13,6(16)	0,1(16)

**Tabelle 6.53:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **41**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pt1	4354,3(2)	6944,4(2)	3628,3(2)	11,32(3)
N1	2315(2)	5743,4(17)	3686,5(15)	15,8(3)
N2	4488(2)	5939,0(17)	2083,1(15)	16,2(4)
C1	4609(4)	6746(2)	1114(2)	30,0(6)
C2	5865(3)	5086(3)	2237(2)	31,8(6)
C3	2965(3)	5235(2)	1833,0(19)	22,6(5)
C4	2479(3)	4735(2)	2882(2)	24,1(5)
C5	792(3)	6414(2)	3369(2)	23,3(5)
C6	2302(3)	5169(2)	4796(2)	23,2(5)
C7	6314(3)	7997(2)	3528(2)	23,0(5)
C8	4167(3)	7822(2)	5087(2)	21,3(5)

**Tabelle 6.54:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **43**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	10,67(4)	11,39(4)	11,38(4)	-0,19(3)	0,14(3)	-0,25(3)
N1	13,3(8)	17,1(9)	17,0(9)	0,4(7)	2,0(7)	-2,0(7)
N2	17,4(9)	16,9(9)	14,6(8)	-0,9(7)	3,4(7)	2,9(7)
C1	46,2(17)	28,2(14)	17,4(12)	1,5(10)	10,7(11)	0,2(12)
C2	29,0(13)	38,3(16)	26,8(13)	-8,7(11)	0,5(10)	17,8(12)
C3	24,4(12)	22,9(11)	19,5(11)	-5,1(9)	-0,2(9)	-2,9(10)
C4	26,3(12)	19,4(11)	26,6(12)	-4,7(10)	4,2(10)	-8,2(10)
C5	14,0(10)	28,5(13)	26,4(12)	8,1(10)	0,2(9)	1,5(9)
C6	22,4(12)	22,5(12)	24,8(12)	8,2(10)	4,4(9)	-0,9(9)
C7	14,0(11)	25,8(12)	28,2(13)	2,2(10)	-0,3(9)	-6,8(9)
C8	25,8(12)	19,4(11)	17,2(11)	-3,3(8)	-1,5(9)	2,2(9)

**Tabelle 6.55:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **43**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pt1	10242,0(2)	5014,8(3)	2520,5(2)	11,06(2)
Cl1	15231,3(10)	4237,6(7)	6798,8(9)	25,08(13)
Cl2	12862,6(10)	5572,0(7)	7792,1(9)	25,32(13)
Cl3	14700,9(10)	6862,1(6)	6146,7(9)	25,23(13)
N1	7744(3)	5209(2)	2607(2)	16,5(5)
N2	9519(3)	6707,4(19)	1107(3)	16,6(4)
C1	7710(3)	5054(5)	4228(3)	23,7(4)
C2	6570(3)	4288(3)	1514(3)	20,9(5)
C3	7170(4)	6487(3)	2047(4)	21,6(5)
C4	7644(4)	6836(3)	658(3)	21,7(5)
C5	10432(4)	7772(3)	2101(4)	25,5(5)
C6	9831(5)	6698(3)	-392(4)	29,4(6)
C7	10778(3)	3444(2)	3888(3)	17,4(4)
C8	12527(3)	4890(4)	2257(3)	17,3(5)
C9	13734(3)	5458(2)	6307(3)	17,4(4)
H9	12696(12)	5255(18)	5129(7)	33(11)

**Tabelle 6.56:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **44**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	11,02(3)	12,39(3)	10,47(3)	-0,44(4)	4,98(2)	-0,39(6)
Cl1	28,2(3)	24,0(3)	24,4(3)	1,3(2)	11,8(3)	8,5(2)
Cl2	26,9(3)	30,3(3)	23,9(3)	-0,2(2)	15,5(3)	3,2(3)
Cl3	29,0(3)	20,8(3)	26,8(3)	-1,5(2)	12,0(3)	-5,7(2)
N1	13,8(7)	20,9(16)	15,7(7)	-1,4(7)	6,8(6)	-1,5(7)
N2	19,9(10)	14,3(8)	17,3(9)	0,9(7)	9,2(8)	-0,1(7)
C1	22,1(9)	34,5(12)	19,4(8)	-1,9(18)	13,6(7)	0(2)
C2	16,3(11)	23,2(11)	22,6(11)	-2,7(9)	7,1(9)	-5,1(9)
C3	18,4(11)	19,8(11)	28,5(13)	1,1(9)	11,2(10)	4,3(9)
C4	19,5(11)	20,7(11)	22,5(11)	5,2(9)	5,7(9)	3,5(9)
C5	28,7(15)	17,4(11)	31,5(14)	-3,4(10)	13,1(12)	-4,4(10)
C6	45,7(19)	26,7(13)	24,1(13)	9,2(10)	22,6(13)	7,6(12)
C7	17,9(11)	17,1(9)	17,1(10)	3,3(8)	6,7(8)	0,6(8)
C8	13,9(8)	18,7(16)	19,3(8)	0,4(10)	6,4(7)	2,2(10)
C9	18,1(10)	18,0(9)	16,9(10)	-0,6(8)	7,9(9)	-0,1(8)

**Tabelle 6.57:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **44**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pt1	3761,1(2)	7622,8(2)	3947,4(2)	10,94(3)
Cl1	4418,7(3)	4109,2(7)	3377,4(4)	20,21(11)
Cl2	5118,1(2)	6913,1(8)	4111,9(4)	18,07(10)

Cl3	2983,3(2)	9353,1(7)	4482,4(5)	23,55(12)
N1	3194,7(8)	5432(2)	4278,4(13)	15,3(4)
N2	4057,9(8)	7101(2)	5422,1(13)	13,9(3)
C1	2969,0(10)	4150(3)	3578,3(18)	23,0(5)
C2	3430,4(10)	4583(3)	5150,4(16)	16,5(4)
C3	3625,0(10)	5977(3)	5844,5(16)	17,3(4)
C4	4193,9(12)	8615(3)	6035,8(18)	25,3(5)
C5	4201,5(10)	9874(3)	3729,0(18)	19,5(5)
C6	3444,8(11)	7942(3)	2574,6(18)	22,9(5)
C7	4448,3(9)	6418(3)	3445,3(16)	14,8(4)

**Tabelle 6.58:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **46**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	7,41(4)	10,09(4)	15,31(4)	2,03(3)	0,59(3)	0,19(2)
Cl1	20,9(3)	16,7(2)	23,1(3)	-4,8(2)	1,9(2)	3,1(2)
Cl2	9,8(2)	23,1(3)	21,2(3)	-0,3(2)	-0,14(19)	0,52(19)
Cl3	15,3(3)	14,8(2)	41,6(4)	4,6(2)	10,4(2)	4,21(19)
N1	12,2(8)	12,8(8)	20,7(9)	1,9(7)	-2,6(7)	-0,5(6)
N2	13,4(9)	13,6(8)	14,7(8)	-0,8(7)	0,4(7)	-1,4(7)
C1	17,8(11)	20,0(11)	30,3(13)	0,0(10)	-7,0(10)	-5,9(9)
C2	13,1(10)	14,9(10)	21,5(11)	4,8(8)	1,5(8)	0,4(8)
C3	14,1(10)	20,1(11)	18,2(10)	1,9(8)	5,4(8)	-0,7(8)
C4	31,5(14)	23,4(12)	20,8(12)	-6,1(10)	1,0(10)	-5,6(10)
C5	14,1(10)	13,4(10)	31,1(13)	4,7(9)	3,2(9)	-1,6(8)
C6	18,9(12)	26,9(12)	22,2(12)	8,9(10)	-5,4(9)	0,7(9)
C7	12,8(10)	16,5(10)	14,8(10)	1,5(8)	-1,0(8)	0,8(8)

**Tabelle 6.59:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **46**.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Pt1	2529,3(2)	1731,4(2)	3011,2(2)	9,890(10)
Pt2	4174,6(2)	3906,8(2)	1743,7(2)	10,330(10)
N1	2736,0(15)	3953,9(11)	694,4(9)	15,6(3)
N2	2401,4(15)	3864,4(10)	2273,8(9)	14,2(3)
N3	4597,0(15)	1971,5(10)	3456,2(9)	14,2(3)
N4	3389,3(15)	1163,4(11)	2064,4(9)	15,6(3)
C1	1486,1(18)	4292,8(13)	920,2(11)	16,8(3)
C2	1225,3(18)	3780,3(13)	1637,0(11)	15,9(3)
C3	5467,4(17)	3928,8(11)	2770,2(10)	11,9(3)
C4	6776,8(18)	3595,1(12)	2858,2(11)	14,2(3)
C5	7665,4(19)	3636,3(13)	3570,7(11)	16,8(3)
C6	7286(2)	4011,5(13)	4243,2(11)	18,3(4)

C7	6003(2)	4334,0(13)	4187,8(11)	17,2(3)
C8	5121,8(18)	4294,8(12)	3467,9(11)	13,7(3)
C9	5656,0(17)	3914,8(11)	1116,7(10)	11,9(3)
C10	5771,1(18)	3230,4(12)	570,8(11)	14,3(3)
C11	6805,7(18)	3205,8(13)	129,1(11)	16,2(3)
C12	7751,5(19)	3874,2(13)	207,1(11)	16,7(3)
C13	7662,1(18)	4559,3(13)	737,4(11)	16,0(3)
C14	6632,6(17)	4575,0(12)	1177,7(10)	13,8(3)
C15	5425,1(18)	1437,7(12)	2991,5(12)	16,7(3)
C16	4782,6(19)	1481,7(13)	2126,1(12)	18,3(4)
C17	710,3(17)	1373,1(12)	2474,5(10)	12,7(3)
C18	538,1(18)	507,3(12)	2167,9(11)	15,4(3)
C19	-638,0(19)	231,8(14)	1690,0(11)	18,1(4)
C20	-1697,0(19)	813,9(14)	1509,1(11)	19,2(4)
C21	-1570,5(19)	1667,0(14)	1814,7(11)	18,3(4)
C22	-398,5(18)	1935,6(13)	2291,3(11)	15,4(3)
C23	1886,1(17)	2346,8(11)	3916,7(10)	11,2(3)
C24	706,1(17)	2154,6(12)	4212,6(10)	13,8(3)
C25	321,7(18)	2625,7(13)	4841,2(11)	15,9(3)
C26	1089,6(19)	3317,8(13)	5205,2(11)	16,9(3)
C27	2262(2)	3519,9(13)	4936,1(11)	17,8(3)
C28	2649,5(19)	3042,9(12)	4314,1(11)	15,1(3)

**Tabelle 6.60:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **47**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	9,64(3)	9,32(3)	10,77(3)	0,65(2)	1,87(2)	0,53(2)
Pt2	9,97(3)	9,89(3)	11,12(3)	-0,05(2)	1,74(2)	-0,19(2)
N1	12,9(7)	18,6(7)	15,1(7)	1,3(6)	1,9(5)	-1,1(6)
N2	13,7(7)	14,3(7)	14,7(7)	2,1(5)	2,5(5)	0,6(5)
N3	11,2(6)	13,9(7)	17,7(7)	1,5(5)	2,7(5)	0,5(5)
N4	14,2(7)	16,9(7)	16,3(7)	-0,4(6)	4,3(5)	1,8(6)
C1	13,2(8)	18,6(9)	17,5(8)	2,7(7)	-0,2(6)	1,8(6)
C2	9,9(7)	18,8(9)	18,6(8)	3,5(7)	1,2(6)	-0,1(6)
C3	13,9(7)	9,3(7)	13,0(7)	1,4(6)	3,6(6)	-1,9(6)
C4	16,7(8)	12,7(8)	13,4(7)	1,5(6)	3,6(6)	1,0(6)
C5	15,9(8)	18,1(8)	16,2(8)	4,2(7)	1,8(6)	2,0(7)
C6	20,6(9)	19,3(9)	13,6(8)	2,2(7)	-1,5(7)	-1,6(7)
C7	21,4(9)	17,4(9)	13,2(8)	-1,6(6)	3,7(7)	-1,3(7)
C8	14,0(8)	12,1(7)	15,7(8)	0,3(6)	4,3(6)	-0,7(6)
C9	11,2(7)	12,1(7)	11,7(7)	0,7(6)	0,5(5)	0,5(6)
C10	14,4(8)	13,4(8)	14,6(8)	-1,9(6)	1,4(6)	0,0(6)
C11	15,7(8)	18,4(9)	14,5(8)	-2,4(6)	2,3(6)	3,2(7)

C12	14,2(8)	20,6(9)	15,8(8)	2,0(7)	4,0(6)	3,4(7)
C13	13,0(8)	16,4(8)	18,5(8)	3,2(7)	2,2(6)	-1,4(6)
C14	14,1(7)	13,8(8)	13,2(7)	-0,9(6)	1,0(6)	-1,6(6)
C15	12,5(8)	12,8(8)	25,7(9)	0,8(7)	5,7(7)	0,6(6)
C16	18,1(9)	15,8(8)	23,5(9)	-0,7(7)	10,6(7)	-0,4(7)
C17	12,3(7)	15,4(8)	10,7(7)	0,3(6)	2,9(6)	-0,9(6)
C18	15,8(8)	15,9(8)	14,7(7)	-0,4(6)	3,1(6)	-0,2(6)
C19	20,0(9)	19,0(9)	15,6(8)	-2,3(7)	4,2(7)	-6,2(7)
C20	14,2(8)	28,4(10)	14,2(8)	-0,4(7)	0,5(6)	-5,7(7)
C21	12,6(8)	24,3(10)	17,9(8)	2,0(7)	2,1(6)	1,0(7)
C22	14,1(8)	16,5(8)	15,6(8)	-0,2(6)	2,1(6)	0,1(6)
C23	12,0(7)	11,4(7)	9,8(7)	1,4(5)	0,9(5)	1,3(6)
C24	12,3(7)	15,2(8)	13,9(7)	-0,5(6)	1,9(6)	-1,1(6)
C25	11,8(7)	21,3(9)	15,0(8)	1,1(7)	3,2(6)	1,4(6)
C26	18,6(8)	18,8(9)	13,1(8)	-1,3(6)	2,6(6)	1,7(7)
C27	22,0(9)	16,7(8)	14,3(8)	-2,5(6)	2,2(7)	-3,6(7)
C28	16,7(8)	13,9(8)	14,7(8)	-0,9(6)	2,9(6)	-2,0(6)

**Tabelle 6.61:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **47**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pt1	5854,2(2)	6386,4(2)	3388,3(2)	7,71(2)
S1	6237,8(3)	5153,2(6)	4245,4(2)	9,80(8)
O1	6351,6(10)	6199,3(17)	4789,5(6)	14,2(3)
N1	5574,4(11)	7714,5(19)	2607,1(7)	10,6(3)
N2	6771,4(11)	5205,0(19)	2783,8(7)	10,4(3)
C1	6263,4(14)	7425(2)	2125,9(9)	12,8(3)
C2	6532,7(13)	5644(2)	2144,8(9)	13,2(4)
C3	7250,8(13)	4034(2)	4147,6(9)	14,8(4)
C4	5482,8(14)	3552(2)	4417,5(9)	14,4(4)
C5	4837,0(13)	7504(2)	3832,7(8)	10,3(3)
C6	4911,8(13)	8999(2)	4141,3(9)	12,3(3)
C7	4174,6(13)	9750(2)	4413,0(9)	13,5(4)
C8	3337,1(14)	9012(2)	4386,7(9)	14,0(4)
C9	3240,4(13)	7540(2)	4083,8(9)	14,3(4)
C10	3981,8(13)	6800(3)	3808,1(9)	13,5(4)
Cl1	3785,9(3)	6374,8(5)	1999,5(2)	12,86(8)

**Tabelle 6.62:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **48**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	7,79(3)	7,22(3)	8,13(3)	0,07(2)	0,27(2)	0,28(2)
S1	9,90(19)	10,2(2)	9,27(19)	0,39(15)	0,05(15)	0,34(16)

O1	16,7(7)	15,5(7)	10,5(6)	-3,1(5)	-0,5(5)	-0,2(5)
N1	10,8(7)	9,6(7)	11,4(7)	-0,2(6)	-2,3(6)	0,0(6)
N2	10,7(7)	9,1(7)	11,3(7)	0,2(6)	0,9(6)	0,0(6)
C1	16,2(9)	12,8(9)	9,4(8)	1,7(6)	1,5(7)	-2,1(7)
C2	15,4(9)	13,5(9)	10,6(8)	-1,7(7)	0,9(7)	-0,5(7)
C3	12,5(9)	14,9(9)	17,1(9)	0,7(7)	-1,7(7)	3,6(7)
C4	14,6(9)	13,8(9)	14,8(9)	2,0(7)	1,6(7)	-1,4(7)
C5	11,4(8)	9,3(8)	10,0(8)	1,8(6)	0,8(6)	1,4(6)
C6	13,7(8)	9,7(8)	13,7(8)	0,5(7)	0,6(7)	-0,2(7)
C7	18,4(9)	11,5(9)	10,6(8)	-0,5(7)	1,0(7)	1,2(7)
C8	14,5(9)	15,0(9)	12,6(8)	2,8(7)	3,2(7)	3,9(7)
C9	11,4(8)	14,8(9)	16,7(9)	2,2(7)	0,6(7)	-2,2(7)
C10	12,6(8)	11,8(8)	16,3(9)	-1,1(7)	-0,1(7)	-0,8(7)
Cl1	11,1(2)	10,41(19)	17,1(2)	0,88(16)	-1,60(16)	-0,44(16)

**Tabelle 6.63:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **48**.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pt1	3594,9(3)	3076,5(2)	1597,4(2)	12,38(5)
S1	2707(2)	3866,1(8)	3526,7(16)	14,3(3)
S2	5279(2)	2274,5(8)	3746,4(16)	13,9(3)
O1	4297(8)	4515(2)	4190(5)	19,2(9)
O2	7851(7)	2025(2)	4085(5)	20,0(9)
C1	-372(10)	4177(4)	2958(7)	22,8(13)
C2	2675(10)	3229(3)	5220(6)	15,7(14)
C3	4954(10)	2749(3)	5600(6)	16,0(11)
C4	3415(11)	1459(3)	3641(7)	16,2(12)
C5	4067(10)	2291(3)	-72(6)	15,1(11)
C6	2030(12)	2015(3)	-1271(7)	20,4(12)
C7	2167(16)	1381(4)	-2235(9)	22,0(18)
C8	4392(12)	1006(3)	-2033(8)	24,1(14)
C9	6441(12)	1289(3)	-917(8)	24,5(14)
C10	6292(10)	1917(3)	43(7)	19,4(12)
C11	2196(10)	3820(3)	-297(6)	15,8(11)
C12	-252(11)	3838(3)	-1153(7)	21,3(12)
C13	-1145(11)	4374(4)	-2397(8)	26,4(14)
C14	408(12)	4894(3)	-2796(7)	24,5(14)
C15	2834(16)	4892(5)	-1953(10)	26(2)
C16	3730(12)	4352(4)	-701(8)	23,7(13)

**Tabelle 6.64:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **51**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	12,42(8)	13,76(8)	11,64(8)	0,53(15)	4,41(6)	0,73(15)
S1	14,6(7)	14,6(7)	13,4(6)	0,5(5)	3,5(5)	0,4(5)
S2	12,7(6)	15,4(7)	13,9(6)	1,5(5)	4,2(5)	-0,1(5)
O1	25(3)	15(2)	16(2)	3,3(17)	3,0(18)	-3,3(18)
O2	14(2)	25(2)	20(2)	4,6(17)	3,0(16)	4,4(17)
C1	15(3)	31(4)	21(3)	2(3)	4(2)	13(2)
C2	22(3)	16(4)	11(2)	0,0(19)	6,9(19)	-1(2)
C3	17(3)	20(3)	9(3)	-1(2)	0(2)	-3(2)
C4	21(3)	11(3)	16(3)	-4(2)	5(3)	-4(2)
C5	23(3)	11(3)	12(3)	2(2)	6(2)	-1(2)
C6	25(3)	20(3)	18(3)	1(2)	9(2)	1(2)
C7	31(5)	20(4)	17(4)	-3(3)	10(3)	-5(3)
C8	38(4)	15(3)	24(3)	1(2)	16(3)	2(3)
C9	30(4)	22(3)	26(3)	7(3)	15(3)	9(3)
C10	15(3)	26(3)	17(3)	1(2)	4(2)	3(2)
C11	18(3)	17(3)	13(3)	-1(2)	6(2)	3(2)
C12	22(3)	20(3)	22(3)	0(2)	6(2)	1(2)
C13	19(3)	35(4)	24(3)	-5(3)	3(3)	6(3)
C14	37(4)	19(3)	18(3)	4(2)	7(3)	14(3)
C15	38(5)	14(4)	27(4)	1(3)	8(4)	-2(3)
C16	24(3)	22(3)	25(3)	-6(3)	6(3)	-2(3)

**Tabelle 6.65:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von **51**.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Pt1	3730,8(2)	3730,8(2)	6269,2(2)	12,76(7)
Cl1	6149,7(11)	3850,3(11)	6149,7(11)	14,1(3)
C1	3700(3)	1789(4)	6300(3)	19,9(8)

**Tabelle 6.66:** Fraktionelle Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_4$  (**53**).  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt1	12,76(7)	12,76(7)	12,76(7)	1,40(6)	1,40(6)	-1,40(6)
Cl1	14,1(3)	14,1(3)	14,1(3)	0,3(4)	-0,3(4)	0,3(4)
C1	22,0(12)	15,6(17)	22,0(12)	-0,1(12)	1(3)	0,1(12)

**Tabelle 6.67:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für das Strukturmodell von  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_4$  (**53**).



## 6.2.4 Grundlagen der Hirshfeld-Oberflächen-Analyse

Die Hirshfeld-Oberflächen-Analyse bietet die Möglichkeit intermolekulare Wechselwirkungen in Kristallpackungen anschaulich visuell darzustellen. Die Hirshfeld-Oberfläche wird hierbei durch Partitionierung des Kristallvolumens anhand der Elektronendichte erstellt.<sup>[147,148]</sup> Die Partitionierung beruht auf der von Hirshfeld, anfangs für Atome in Molekülen eingesetzten, stockholder-Partitionierung.<sup>[146,147]</sup> Hierfür wird eine Gewichtungsfunktion  $\omega(\mathbf{r})$  definiert:<sup>[148]</sup>

$$\omega(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{A \in \text{Molekül}} \rho_A(\mathbf{r})}{\sum_{A \in \text{Kristall}} \rho_A(\mathbf{r})} = \frac{\rho_{\text{Promolekül}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{Prokristall}}(\mathbf{r})} \quad (6.2)$$

$\rho_A(\mathbf{r})$  stellt in dieser Formel die sphärisch gemittelte atomare Elektronendichte des Kerns A dar. Summiert über mehrere Atome ergibt  $\rho_A(\mathbf{r})$  die Elektronendichte des Promoleküls, bzw. des Prokristalls. Innerhalb der Hirshfeldoberfläche liegen laut Definition all jene Punkte, an denen die Elektronendichte des Moleküls die Elektronendichte des Kristalls dominiert, was einer Gewichtungsfunktion  $\omega(\mathbf{r}) > 0,5$  entspricht. Die Hirshfeldoberfläche bezeichnet demnach die Isofläche bei einem Wert von  $\omega(\mathbf{r}) = 0,5$ . Um anhand dieser Oberfläche intermolekulare Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen anschaulich darstellen zu können werden normierte Abstände  $d_n$

$$d_n = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}} \quad (6.3)$$

über ein Farbschema auf der Hirshfeld-Oberfläche aufgetragen.<sup>[145,320]</sup>  $d_i$  und  $d_e$  stellen in dieser Formel die Abstände der Atome innerhalb, bzw. außerhalb der Hirshfeldoberfläche zur selbigen dar, während  $r_i^{\text{vdW}}$  und  $r_e^{\text{vdW}}$  die entsprechenden Van-der-Waals-Radien beschreiben. Ist der Abstand zwischen den Atomen größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien wird dies durch eine blaue Färbung kenntlich gemacht. Ist der Abstand kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien signalisiert die rote Färbung der Hirshfeldoberfläche intermolekulare Wechselwirkungen.

Eine sinnvolle Analyse von Hirshfeldoberflächen setzt eine genaue Lokalisierung aller Atome des betrachteten Strukturmodells, insbesondere der meist nahe an der Oberfläche positionierten Wasserstoffatome voraus. Bei Strukturmodellen, welche auf Röntgenbeugungsstudien basieren, führt die Polarisierung der X-H-Bindung ( $X$  = Bindungspartner) jedoch zu systematisch verkürzten X-H-Abständen, welche eine korrekte Analyse von intermolekularen Wechselwirkungen anhand von Hirshfeldoberflächen verhindern würde. Daher werden vor der Berechnung der Hirshfeld-Oberfläche X-H-Abstände auf die aus Neutronenbeugungsexperimente gewonnenen Abstände fixiert.<sup>[145,321]</sup> Bezogen auf diese Arbeit führt diese Maßnahme jedoch zu Problemen. Wie unter 3.1 gezeigt werden konnte führt die C-H...Pt-Wechselwirkung in  $\sigma$ -Chloroform-Komplexen zu einer Elongierung der koordinierenden C-H-Bindung. Eine Fixierung auf den tabellierten Abstand von  $d(\text{C-H}) = 1,10 \text{ \AA}$  verfälscht in diesen Fällen geringfügig die Berechnung der Hirshfeldoberflächen. Jedoch werden hierdurch die C-H...Pt-Kontakte eher geschwächt. Falls also anhand der Hirshfeld-Oberflächen C-H...Pt-Kontakte identifiziert wurden, kann deren Existenz als gesichert betrachtet werden und die Analyse wie gewohnt durchgeführt werden.



---

## 7 Anhang

---

### 7.1 Abkürzungsverzeichnis

#### Chemische Abkürzungen:

Ar	Arylrest
Ar <sup>F</sup>	3,5-Bis(trifluormethyl)phenylrest
btz	2,2'-Bi-5,6-dihydro-4 <i>H</i> -1,3-thiazin
COD	1,5-Cyclooctadien
cy	Zyklischer Kohlenwasserstoff
Cy	Cyclohexylrest
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMEDA	<i>N,N'</i> -Dimethylethan-1,2-diamin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTHO <sub>2</sub>	2,5-Dithiahexan-2,5-Dioxid (1,2-Bis(methylsulfinyl)ethan)
EDA	Ethan-1,2-diamin
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
NBD	2,5-Norbornadien
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butylrest
PAHs	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCDDs	Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine
PCDFs	Polychlorierte Dibenzofurane
PCE	Tetrachlorethen
Ph	Phenylrest
<i>p</i> -Tol	<i>para</i> -Tolyliligand
tacn	1,4,7-Triazacyclononan
<sup>t-Bu</sup> Ar	1,3-Di- <i>tert</i> -butylbenzol
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethan-1,2-diamin

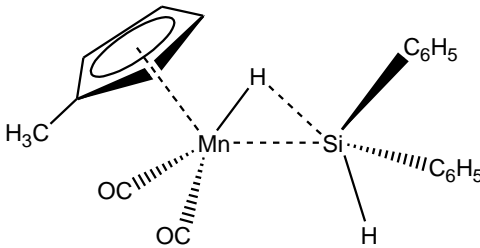
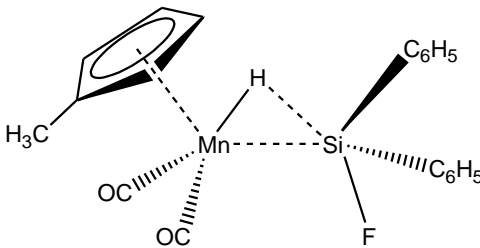
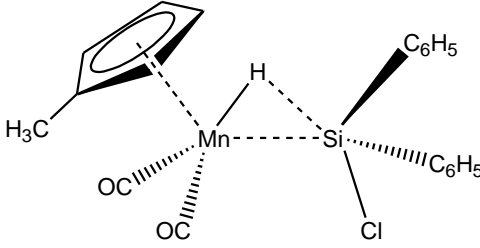
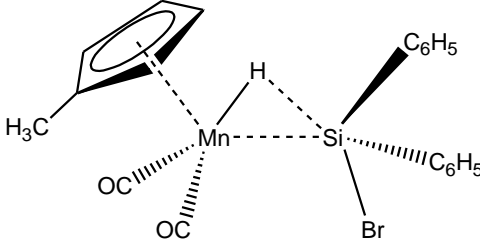
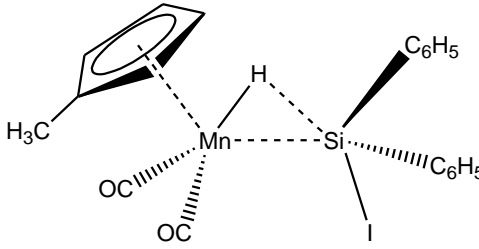
**Weitere Abkürzungen:**

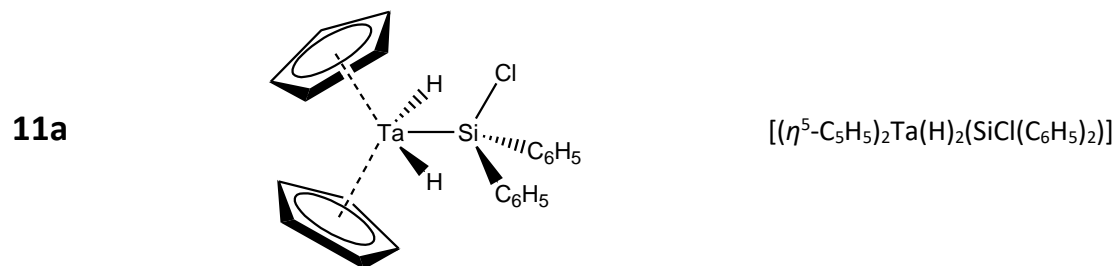
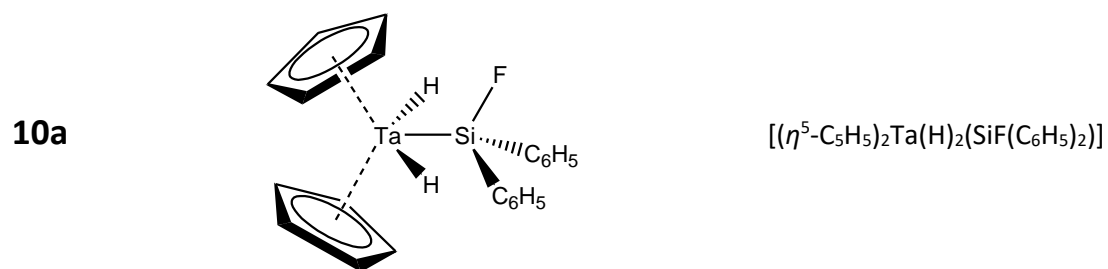
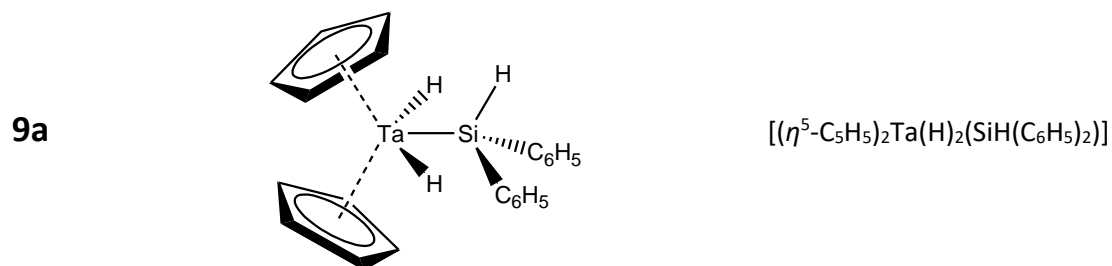
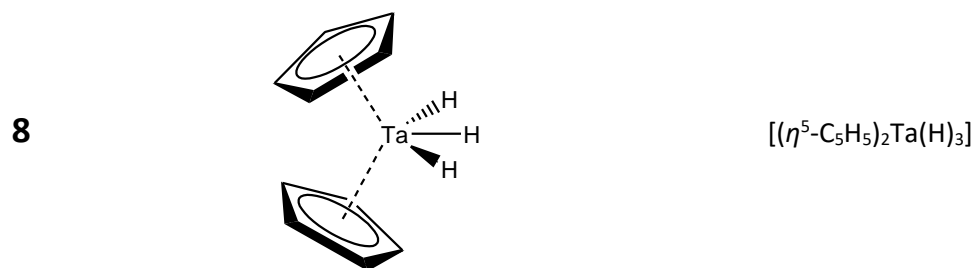
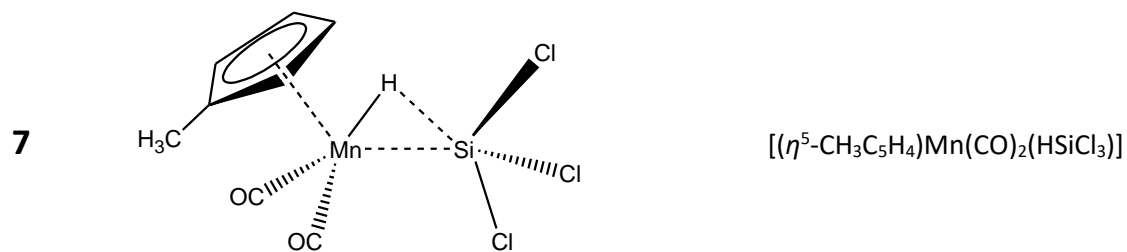
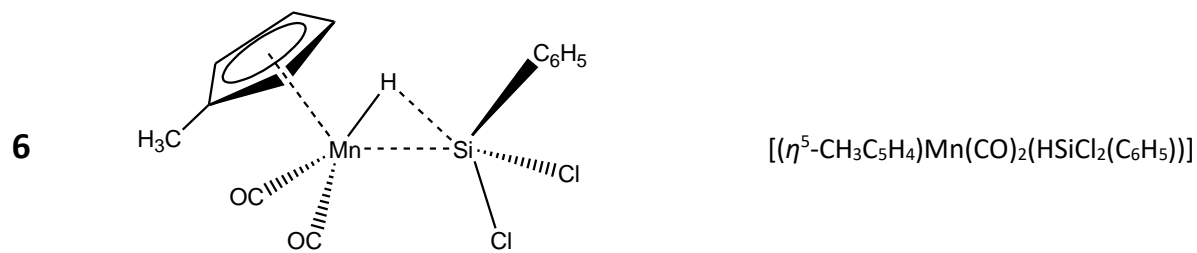
2e3z	2-Elektronen-3-Zentren(-Bindung)
4e3z	4-Elektronen-3-Zentren(-Bindung)
ADF	Amsterdam-Dichtefunktional
ADP	Anisotroper Auslenkungsparameter
AO	Atomorbital
ASOAP	Asymmetrisches oxidatives Additionsprodukt
ATR	Attenuated Total Reflection
BASF	Batch Scale Factor
BCP	Bindungskritischer Punkt
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
COSY	Correlated Spectroscopy
CPDPRG	Cross Polarization Decoupling Program
CSD	Cambridge Structural Database
DFT	Dichtefunktionaltheorie
FID	Free Induction Decay (Freier Induktionsabfall)
FMO	Fragmentmolekülorbital
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie
GARP	Globally-Optimised, Alternating-Phase, Rectangular Pulses (Breitbandentkopplungssequenz)
GC	Gaschromatographie
GGFR	Global Gas Flaring Reduction Partnership
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IHI	Interligand Hypervalent Interactions
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)
IR	Infrarot
ITC	International Tables for Crystallography
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektroskopie

NBO	Natural Bond Orbital
NMR	Kernspinresonanz
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
SHISHA	Secondary Interaction between a Silicon and a Hydrogen Atom
SOAP	Symmetrisches oxidatives Additionsprodukt
TRIR	Zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie (time resolved infrared spectroscopy)

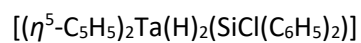
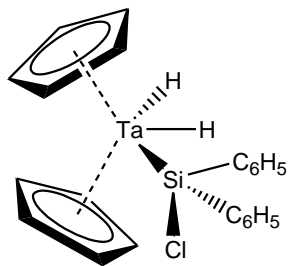
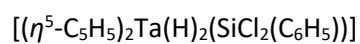
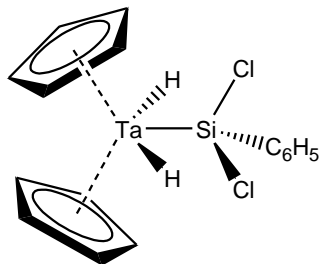
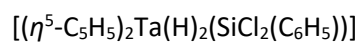
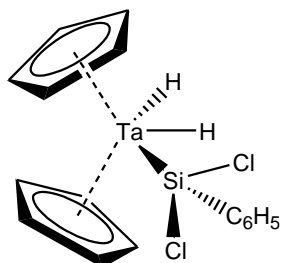
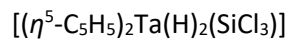
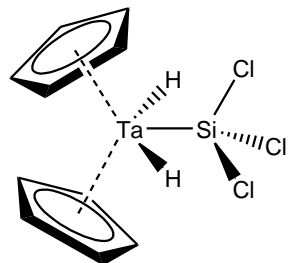
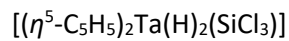
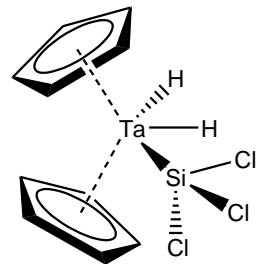
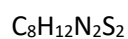
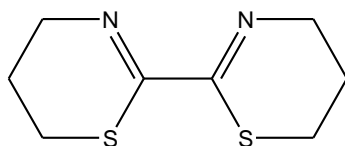


## 7.2 Übersicht der Verbindungen

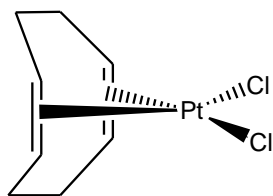
Nummer	Formel
<b>1</b>	 $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiH}_t(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$
<b>2</b>	 $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiF}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$
<b>3</b>	 $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$
<b>4</b>	 $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$
<b>5</b>	 $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{HSiI}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]$



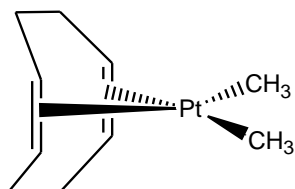


**11b****12a****12b****13a****13b****14**

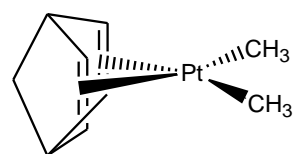
15

 $[\text{PtCl}_2(1,5\text{-COD})]$ 

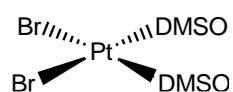
16

 $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(1,5\text{-COD})]$ 

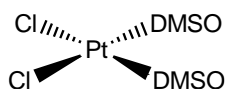
17

 $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(2,5\text{-NBD})]$ 

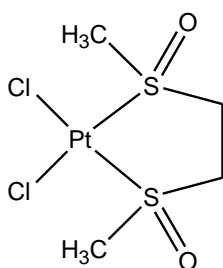
18

*cis*-[PtBr<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]

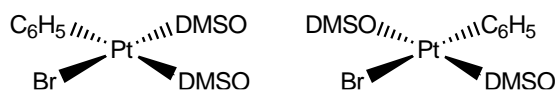
19

*cis*-[PtCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]

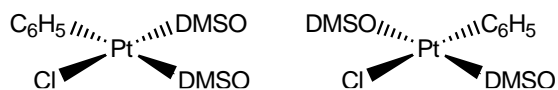
20

 $[\text{PtCl}_2(\text{DTHO}_2)]$ 

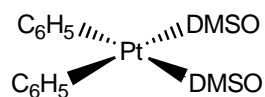
21

*cis*-/*trans*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Br(DMSO)<sub>2</sub>]

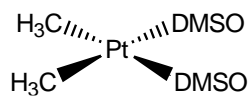
22

*cis*-/*trans*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl(DMSO)<sub>2</sub>]

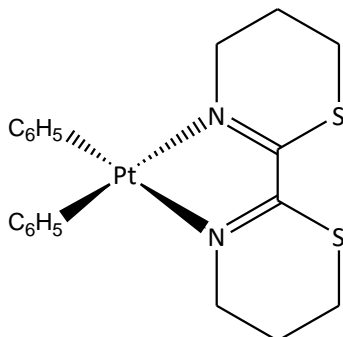
23

*cis*-[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]

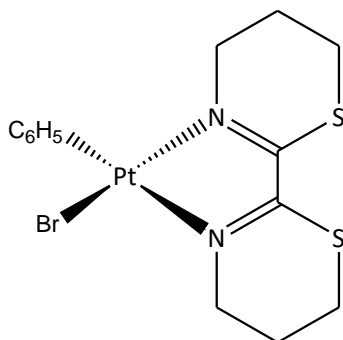
24

 $cis\text{-[Pt(CH}_3)_2\text{(DMSO)}_2\text{]}$ 

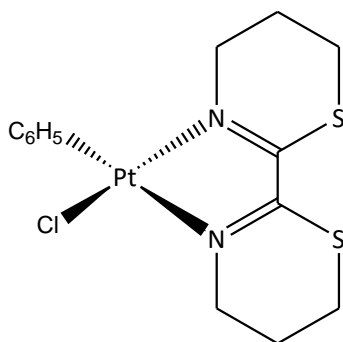
25

 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')]$ 

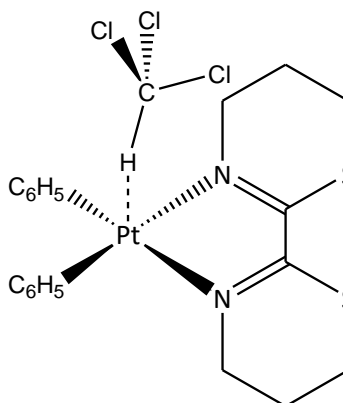
26

 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}(\text{btz-}N,N')]$ 

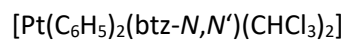
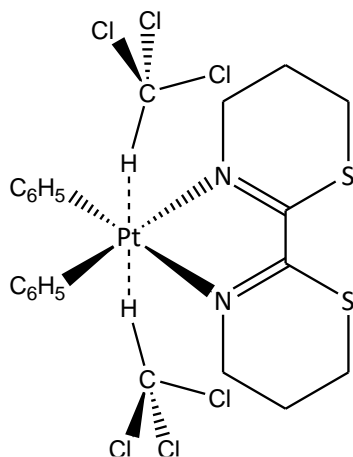
27

 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$ 

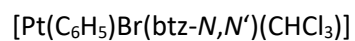
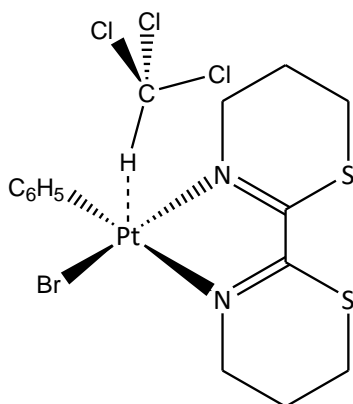
28

 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$

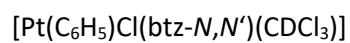
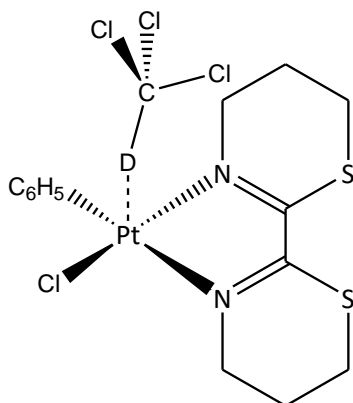
29



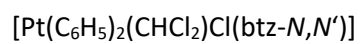
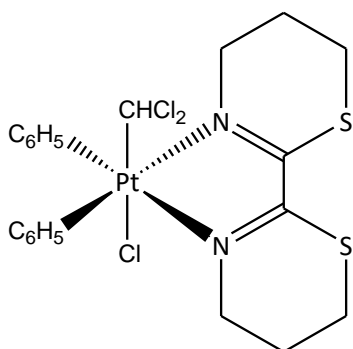
30



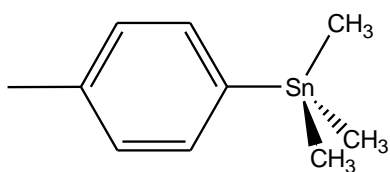
31-d



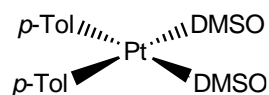
32



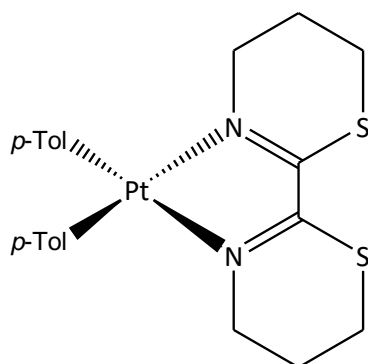
33

 $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(p\text{-Tol})]$ 

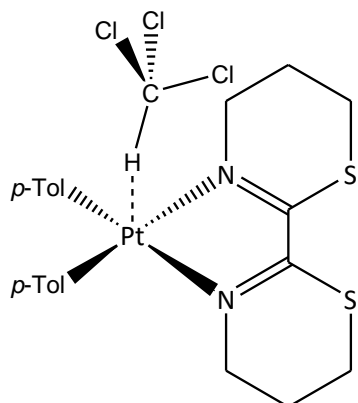
34

 $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{DMSO})_2]$ 

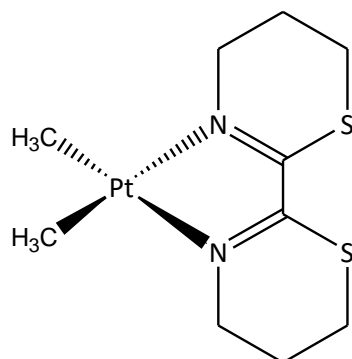
35

 $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')$ 

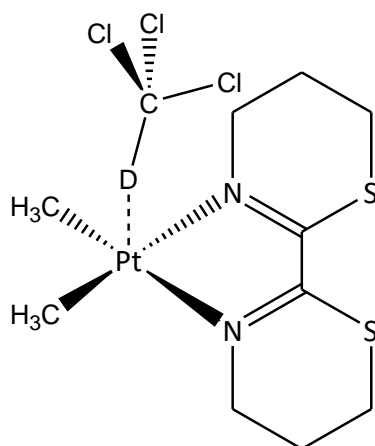
36

 $[\text{Pt}(p\text{-Tol})_2(\text{btz-}N,N')(\text{CHCl}_3)]$ 

37

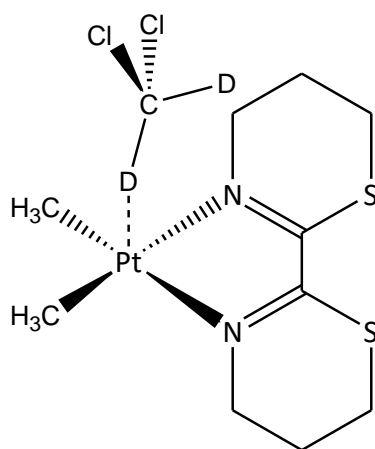
 $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')$

**38-d**



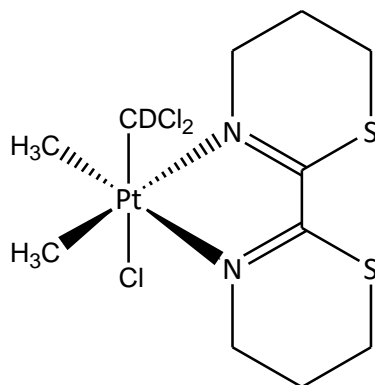
$[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CDCl}_3)]$

**39-d**



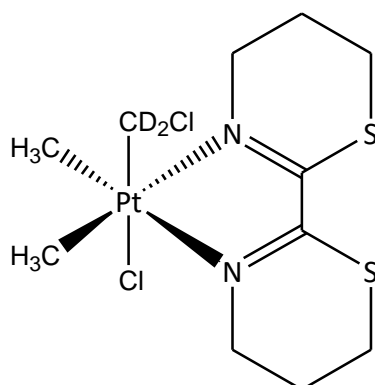
$[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{btz-}N,N')(\text{CD}_2\text{Cl}_2)]$

**40-d**

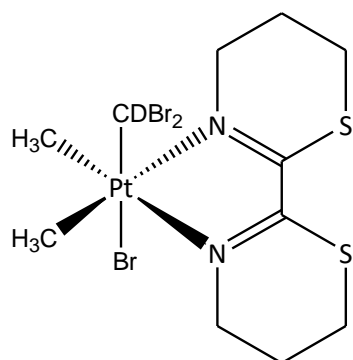
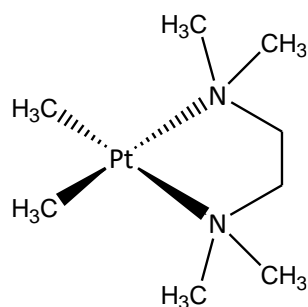
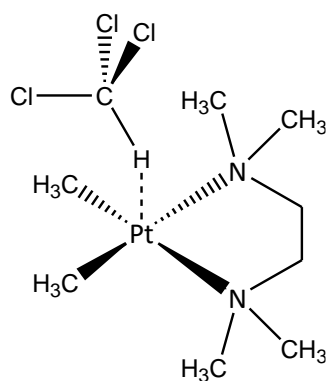
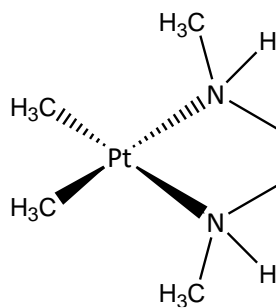


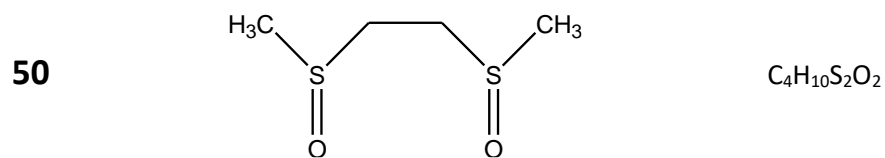
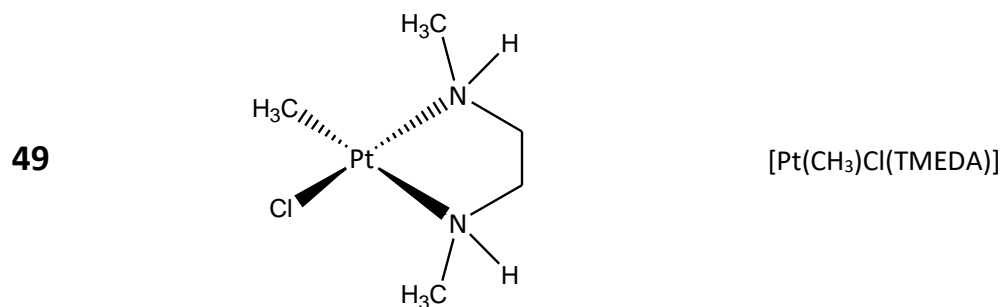
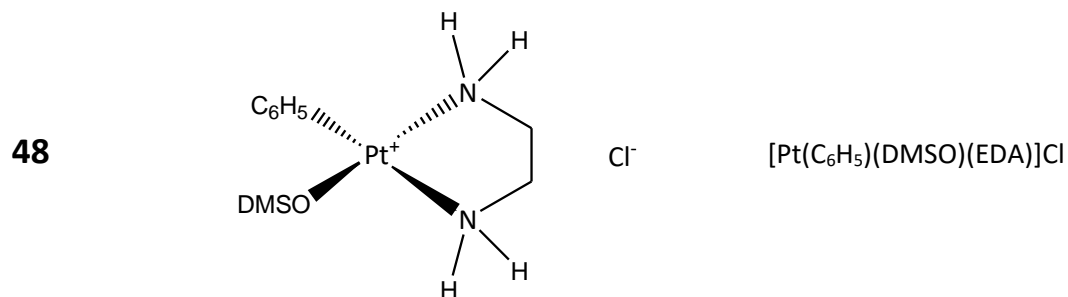
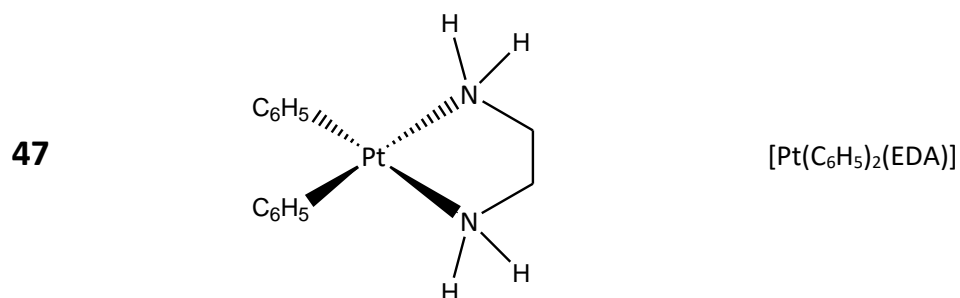
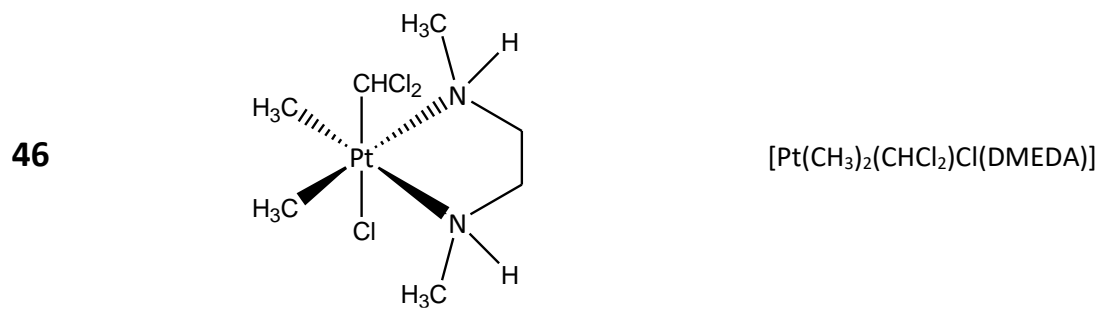
$[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CDCl}_2)\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$

**41-d**



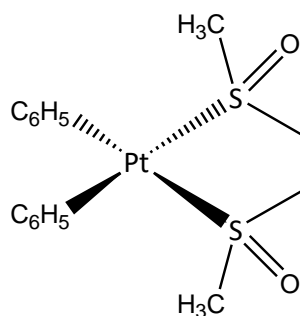
$[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CD}_2\text{Cl})\text{Cl}(\text{btz-}N,N')]$

**42-d** $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{CDBr}_2)\text{Br}(\text{btz-}N,N')]$ **43** $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})]$ **44** $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})(\text{CHCl}_3)]$ **45** $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMEDA})]$

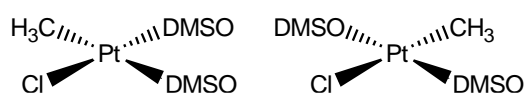




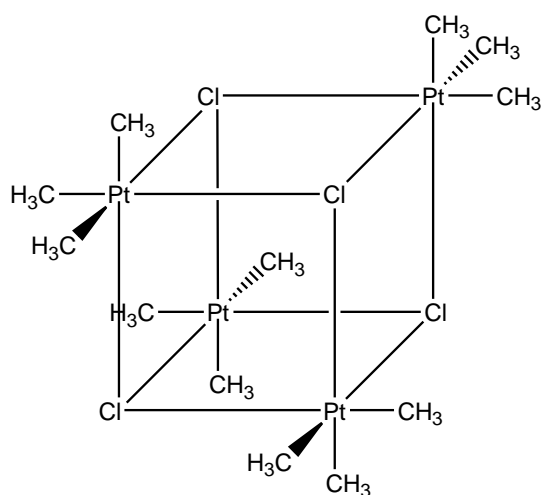
51

 $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{DTHO}_2)]$ 

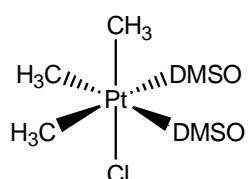
52

*cis-/trans-* $[\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{DMSO})_2]$ 

53

 $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_4$ 

54

 $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}(\text{DMSO})_2]$

## 7.3 Publikationen

- P. Meixner, K. Batke, A. Fischer, D. Schmitz, G. Eickerling, M. Kalter, K. Ruhland, K. Eichele, J. E. Barquera-Lozada, N. P. M. Casati, et al., *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 7219–7235.
- D. Schmitz, M. Kalter, A. C. Dunbar, M. Voest, A. Fischer, K. Batke, G. Eickerling, K. Ruhland, J. Ebad-Allah, C. Kuntscher, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 79-83.

## 7.4 Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Zeit am Lehrstuhl CPM unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt:

- **Prof. Dr. Wolfgang Scherer**, der mir die Gelegenheit bot dieses interessante Thema an seinem Lehrstuhl zu bearbeiten und dem regen Interesse am Fortschritt meiner Arbeit. Außerdem möchte ich mich für das Vertrauen bedanken, welches es mir ermöglichte eigeninitiativ Forschungsthemen zu bearbeiten. Hervorzuheben ist außerdem seine ausgezeichnete fachliche Betreuung, welche entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beitrug. Vielen Dank außerdem für die Einführung in das Alpinklettern und das Weitergeben der Tricks und Kniffe, um in den großen Wänden der Alpen zurechtzukommen und einen Ausgleich zur Promotion zu finden.
- **Prof. Dr. Dirk Volkmer** für die Übernahme des Zweitgutachtens zu dieser Arbeit.
- **PD Dr. Georg Eickerling** für die Ergebnisse der DFT-Rechnungen, die nicht nur die Richtigkeit der experimentellen Daten untermauerten, sondern teils erst eine tiefergehende Analyse zuließen.
- **Dr. Kilian Batke** und **Maximilian Hödl**, die ebenfalls durch DFT-Rechnungen auf dem Gebiet der  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.
- **Dr. Petra Meixner** und **Dr. Andrew Dunbar** für die kompetente Einführung in das praktische Arbeiten im Labor und die Synthese metallorganischer Verbindungen.
- **Hongyan Zhao** für die tatkräftige Unterstützung im Labor und die Synthese zahlreicher Verbindungen.
- **Fabian Fink**, der mir aufgrund seiner außerordentlichen Motivation bezüglich der Bearbeitung der Themen seiner Bachelor- und Masterarbeit, seiner raschen Auffassungsgabe und dem frühzeitigen, selbstständigen Arbeiten im Labor eine große Hilfe war.
- **Andreas Fischer** für die hervorragende Unterstützung bei Problemen bezüglich der Röntgenbeugungsexperimente und computertechnischer Fragen.
- **Prof. Dr. Klaus Ruhland**, der stets bereit war alle Fragen zur NMR-Spektroskopie, Synthese und Entsorgung verschiedenster Verbindungen und zu Sicherheitsaspekten beim Umgang mit Gefahrstoffen zu beantworten und aufgrund seiner außerordentlichen Expertise auf dem Gebiet der Metallorganik stets hilfreiche Ideen zur weiteren Verfahrensweise im Labor parat hatte.
- **Prof. Dr. Klaus Eichele** für die Durchführung der 2D-NMR-Experimente zur Bestimmung des Vorzeichens der  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten diverser Hydrosilanmangan- und Tantalocensilylhydrid-Komplexe.

- **Prof. Dr. Thomas Elsässer** und **Dr. Christoph Hauf** für das rege Interesse und die Bemühungen an der weiterführenden IR-spektroskopischen Charakterisierung der  $\sigma$ -Trichlormethanplatin(II)-Komplexe am Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie in Berlin.
- **Martina Falb** und **Andrea Mohs** für die Durchführung der EA- und ICP-OES-Analysen und die Erledigung von Bestellungen.
- **Prof. Dr. Leo van Wüllen** und **Jan Gerrit Schiffmann** für die Durchführung der Festkörper-NMR-Messungen.
- **Willi Tratz** für das Instandhalten der Glove-Box und der Wartung diverser anderer Laborgerätschaften.
- **Ursula Fischer** für die zuverlässige Erledigung aller administrativen Aufgaben.
- Allen (ehemaligen) Bürokollegen (**Marcel Vöst**, **Hongyan Zhao**, **Fabian Fink**, **Jens Länglacher**, **Christian Wieser**, **Martina Falb**, **Michaela Rackl** und **Andrew Dunbar**) für die hervorragende Arbeitsatmosphäre.
- Allen anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls CPM für die unkomplizierte und kollegiale Zusammenarbeit.
- **Meiner Familie**, vor allem meinen Eltern **Sigrid** und **Albert**, sowie meinem Bruder **Florian** für die stetige Unterstützung.
- Zuletzt gilt mein ganz besonderer Dank meiner Frau **Julia** für ihre Motivation und jede nur denkbare Unterstützung während meiner Promotion.

## 7.5 Literaturverzeichnis

- [1] V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Pean, R. Pidcock, S. Connors, J. B. R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M. I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, T. Waterfield, *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-Industrial Levels and Related Global Greenhouse Gas Emission Pathways, in the Context of Strengthening the Global Response to the Threat of Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*, IPCC, **2018**.
- [2] *Paris Agreement*, UN, Paris, **2015**.
- [3] Z. Liu, P. Ciais, Z. Deng, R. Lei, S. J. Davis, S. Feng, B. Zheng, D. Cui, X. Dou, B. Zhu, R. Guo, P. Ke, T. Sun, C. Lu, P. He, Y. Wang, X. Yue, Y. Wang, Y. Lei, H. Zhou, Z. Cai, Y. Wu, R. Guo, T. Han, J. Xue, O. Boucher, E. Boucher, F. Chevallier, K. Tanaka, Y. Wei, H. Zhong, C. Kang, N. Zhang, B. Chen, F. Xi, M. Liu, F.-M. Bréon, Y. Lu, Q. Zhang, D. Guan, P. Gong, D. M. Kammen, K. He, H. J. Schellnhuber, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 5172.
- [4] P. Schulz, V. Leckebusch, J. Messner, H. Andruleit, *Nutzen statt Abfackeln von Erdölbegleitgas – Chancen und Herausforderungen für Entwicklung und Treibhausgasminderung*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, **2013**.
- [5] I. Cowie, C. Bogan, C. Deed, R. Douglas, J. Gronow, D. Holden, T. Howard, J. Keenlyside, L. McGoochan, A. Rosevear, J. Shaughnessy, R. Smith, P. Stanley, R. Eden, *Guidance on Landfill Gas Flaring*, Environment Agency, Scottish Environment Agency, **2002**.
- [6] N. J. Gunsalus, A. Koppaka, S. H. Park, S. M. Bischof, B. G. Hashiguchi, R. A. Periana, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8521–8573.
- [7] M. Ahmed, I. Dincer, *Int. J. Energy Res.* **2011**, *35*, 1213–1228.
- [8] S. Fukuzumi, *Joule* **2017**, *1*, 689–738.
- [9] G. Schiller, G. Wietzel, *Production of Hydrogen*, **1937**, US2083795 (A).
- [10] F. Fischer, H. Tropsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1926**, *59*, 830–831.
- [11] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255–263.
- [12] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570–3582.
- [13] C. E. Housecroft, E. C. Constable, in *Chemistry*, Pearson Education Ltd., Harlow, **2006**, pp. 179–183.
- [14] J. J. Schneider, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068–1075.
- [15] R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2437–2450.
- [16] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514.
- [17] A. S. Goldman, K. I. Goldberg, in *Activation and Functionalization of C-H Bonds*, American Chemical Society, **2004**, pp. 1–43.
- [18] P. Gandeepan, T. Müller, D. Zell, G. Cera, S. Warratz, L. Ackermann, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2192–2452.
- [19] V. N. Cavaliere, D. J. Mindiola, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3356–3365.
- [20] A. S. Weller, F. M. Chadwick, A. I. McKay, in *Advances in Organometallic Chemistry* (Ed.: P. J. Pérez), Academic Press, **2016**, pp. 223–276.
- [21] H. Heiberg, L. Johansson, O. Gropen, O. B. Ryan, O. Swang, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10831–10845.
- [22] S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681–4685.

- [23] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125–3146.
- [24] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560–564.
- [25] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6909–6912.
- [26] R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592.
- [27] R. Waterman, *Organometallics* **2013**, *32*, 7249–7263.
- [28] D. Balcells, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749–823.
- [29] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269.
- [30] J. R. Webb, S. A. Burgess, T. R. Cundari, T. B. Gunnoe, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16646–16665.
- [31] Y. Boutadla, D. L. Davies, S. A. Macgregor, A. I. Poblador-Bahamonde, *Dalton Trans.* **2009**, 5820–5831.
- [32] N. F. Gol'dshleger, M. B. Tyabin, A. E. Shilov, *Russ. J. Phys. Chem.* **1969**, *43*, 1222.
- [33] A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 97–143.
- [34] N. F. Gol'dshleger, V. V. Es'kova, A. E. Shilov, *Russ. J. Phys. Chem.* **1972**, *46*, 1353.
- [35] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987–1007.
- [36] M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471–2526.
- [37] G. A. Luinstra, L. Wang, S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 75–91.
- [38] A. Caballero, P. J. Pérez, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8809–8820.
- [39] R. H. Crabtree, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789–805.
- [40] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932.
- [41] S. Geftakis, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9953–9954.
- [42] D. J. Lawes, S. Geftakis, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4134–4135.
- [43] G. E. Ball, C. M. Brookes, A. J. Cowan, T. A. Darwish, M. W. George, H. K. Kawanami, P. Portius, J. P. Rourke, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 6927–6932.
- [44] O. Torres, J. A. Calladine, S. B. Duckett, M. W. George, R. N. Perutz, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 418–424.
- [45] D. R. Evans, T. Drovetskaya, R. Bau, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3633–3634.
- [46] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, J. R. Long, *Science* **2012**, *335*, 1606–1610.
- [47] I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, P. Gantzel, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15734–15735.
- [48] J. Jung, S. T. Löffler, J. Langmann, F. W. Heinemann, E. Bill, G. Bistoni, W. Scherer, M. Atanasov, K. Meyer, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1864–1870.
- [49] S. D. Pike, A. L. Thompson, A. G. Algarra, D. C. Apperley, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Science* **2012**, *337*, 1648–1651.
- [50] S. D. Pike, F. M. Chadwick, N. H. Rees, M. P. Scott, A. S. Weller, T. Krämer, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 820–833.
- [51] F. M. Chadwick, T. Krämer, T. Gutmann, N. H. Rees, A. L. Thompson, A. J. Edwards, G. Buntkowsky, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13369–13378.
- [52] A. I. McKay, T. Krämer, N. H. Rees, A. L. Thompson, K. E. Christensen, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *Organometallics* **2017**, *36*, 22–25.
- [53] F. M. Chadwick, N. H. Rees, A. S. Weller, T. Krämer, M. Iannuzzi, S. A. Macgregor, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 3677–3681.

- [54] F. M. Chadwick, N. H. Rees, A. S. Weller, T. Krämer, M. Iannuzzi, S. A. Macgregor, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3741–3745.
- [55] A. J. Martínez-Martínez, B. E. Tegner, A. I. McKay, A. J. Bukvic, N. H. Rees, G. J. Tizzard, S. J. Coles, M. R. Warren, S. A. Macgregor, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14958–14970.
- [56] Q. Lu, F. Neese, G. Bistoni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 11569–11577.
- [57] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8750–8769.
- [58] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395–408.
- [59] M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 6908–6914.
- [60] J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 175–292.
- [61] J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863–1071.
- [62] J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11291–11435.
- [63] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451–452.
- [64] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120–128.
- [65] J. A. Seetula, Y. Feng, D. Gutman, P. W. Seakins, M. J. Pilling, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1658–1664.
- [66] U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle, R. F. D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 303–326.
- [67] W. Scherer, G. Eickerling, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, *Chem. Commun.* **2006**, 2986–2988.
- [68] G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, A. Ostermann, C. Gatti, S. Altmannshofer, V. Herz, G. Eickerling, W. Scherer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1588–1598.
- [69] C. Hauf, J. E. Barquera-Lozada, P. Meixner, G. Eickerling, S. Altmannshofer, D. Stalke, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, W. Scherer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1996–2004.
- [70] T. Zell, T. Schaub, K. Radacki, U. Radius, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1852–1854.
- [71] S. Lachaize, S. Sabo-Etienne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 2115–2127.
- [72] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71–C79.
- [73] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [74] W. Scherer, P. Meixner, J. E. Barquera-Lozada, C. Hauf, A. Obenhuber, A. Brück, D. J. Wolstenholme, K. Ruhland, D. Leusser, D. Stalke, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6092–6096.
- [75] E. Colomer, R. J. P. Corriu, C. Marzin, A. Vioux, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 368–373.
- [76] L. M. Rendina, R. J. Puddephatt, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1735–1754.
- [77] J. K. Jawad, R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 297–302.
- [78] J. K. Jawad, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1466–1469.
- [79] P. W. N. M. Van Leeuwen, C. F. Roobeek, R. Huis, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, 243–247.
- [80] J. Kuyper, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 77–81.
- [81] A. Vogler, H. Kunkely, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 209–210.
- [82] P. K. Monaghan, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1985**, *4*, 1406–1412.
- [83] L. Chassot, A. von Zelewsky, D. Sandrini, M. Maestri, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6084–6085.
- [84] M. Crespo, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1987**, *6*, 2548–2550.
- [85] P. K. Monaghan, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 595–599.
- [86] K.-T. Aye, A. J. Canty, M. Crespo, R. J. Puddephatt, J. D. Scott, A. A. Watson, *Organometallics* **1989**, *8*, 1518–1522.
- [87] A. von Zelewsky, A. P. Suckling, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4585–4593.

- [88] V. De Felice, B. Giovannitti, A. De Renzi, D. Tesauero, A. Panunzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593–594, 445–453.
- [89] F. Stöhr, D. Sturmayer, G. Kickelbick, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002, 2305–2311.
- [90] D. Sturmayer, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 776–782.
- [91] D. Sturmayer, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 2658–2661.
- [92] S. M. Nabavizadeh, S. J. Hoseini, B. Z. Momeni, N. Shahabadi, M. Rashidi, A. H. Pakiari, K. Eskandari, *Dalton Trans.* **2008**, 2414–2421.
- [93] B. Z. Momeni, Z. Moradi, M. Rashidi, F. Rominger, *Polyhedron* **2009**, 28, 381–385.
- [94] A. Abo-Amer, M. S. McCready, F. Zhang, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.* **2011**, 90, 46–54.
- [95] M. Safa, R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 761, 42–50.
- [96] B. Z. Momeni, N. Fathi, A. Mohagheghi, *J. Mol. Struct.* **2015**, 1079, 281–290.
- [97] B. Z. Momeni, S. Hadi, A. Biglari, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 455, 262–270.
- [98] M. A. Fard, A. Behnia, R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **2019**, 890, 32–42.
- [99] W. Scherer, P. Meixner, K. Batke, J. E. Barquera-Lozada, K. Ruhland, A. Fischer, G. Eickerling, K. Eichele, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 11673–11677.
- [100] W. Scherer, P. Meixner, K. Batke, J. E. Barquera-Lozada, K. Ruhland, A. Fischer, G. Eickerling, K. Eichele, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 11846–11850.
- [101] P. Meixner, K. Batke, A. Fischer, D. Schmitz, G. Eickerling, M. Kalter, K. Ruhland, K. Eichele, J. E. Barquera-Lozada, N. P. M. Casati, F. Montisci, P. Macchi, W. Scherer, *J. Phys. Chem. A* **2017**, 121, 7219–7235.
- [102] U. Schubert, B. Wörle, P. Jandik, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 683–683.
- [103] E. Colomer, R. J. P. Corriu, A. Vioux, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 695–700.
- [104] W. A. G. Graham, W. Jetz, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 4–9.
- [105] U. Schubert, G. Kraft, C. Kalbas, *Transition Met. Chem.* **1984**, 9, 161–162.
- [106] G. Kraft, C. Kalbas, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 247–256.
- [107] U. Schubert, G. Scholz, J. Mueller, K. Ackermann, B. Woerle, R. F. D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 303–326.
- [108] D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2492–2497.
- [109] U. Schubert, K. Ackermann, B. Woerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7378–7380.
- [110] H. Rabaâ, J.-Y. Saillard, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 397–413.
- [111] D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *Organometallics* **1990**, 9, 1686–1690.
- [112] G. J. Kubas, in *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes*, Springer US, New York, **2001**, pp. 342–344.
- [113] S.-H. Choi, J. Feng, Z. Lin, *Organometallics* **2000**, 19, 2051–2054.
- [114] U. Schubert, G. Kraft, E. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 96–106.
- [115] S. L. Matthews, V. Pons, D. M. Heinekey, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6453–6459.
- [116] E. Spaltenstein, P. Palma, K. A. Kreutzer, C. A. Willoughby, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10308–10309.
- [117] R. Krentz, R. K. Pomeroy, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2976–2980.
- [118] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2012**.
- [119] W. Massa, in *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, **2011**, pp. 160–161.
- [120] U. Schubert, K. Ackermann, G. Kraft, B. Woerle, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1983**, 38B, 1488–1492.



- [121] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [122] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391–403.
- [123] *ADF2016*, SCM, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, **2016**.
- [124] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.
- [125] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [126] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [127] J. L. Duncan, J. L. Harvie, D. C. McKean, S. Craddock, *J. Mol. Struct.* **1986**, *145*, 225–242.
- [128] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [129] K. Batke, Die Topologie der Elektronendichte von Übergangsmetallverbindungen bei Subatomarer Auflösung, Universität Augsburg, Augsburg, **2016**.
- [130] M. Jabłoński, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 4211–4222.
- [131] I. Fleming, in *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons Ltd., **2009**, pp. 1–57.
- [132] G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, S. F. Vyboishchikov, D. A. Lemenovskii, J. A. K. Howard, *Chem. - Eur. J.* **1999**, *5*, 2947–2964.
- [133] G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3037–3046.
- [134] K. Yu. Dorogov, A. V. Churakov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 771–775.
- [135] H. A. Bent, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 1258–1259.
- [136] H. A. Bent, *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 616–624.
- [137] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275–311.
- [138] N. Muller, D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 768–771.
- [139] N. Muller, D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1471–1476.
- [140] E. A. V. Ebsworth, J. J. Turner, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2628–2634.
- [141] D. R. Lide, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton (FL), USA, **2010**, pp. 9–98.
- [142] I. V. Alabugin, S. Bresch, M. Manoharan, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3663–3677.
- [143] I. V. Alabugin, S. Bresch, G. dos Passos Gomes, *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 147–162.
- [144] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer 17.5*, University of Western Australia, **2017**.
- [145] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19–32.
- [146] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138.
- [147] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 215–220.
- [148] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2004**, *60*, 627–668.
- [149] H. Handwerker, H. Beruda, M. Kleine, C. Zybille, *Organometallics* **1992**, *11*, 3542–3548.
- [150] M. A. Andrews, S. W. Kirtley, H. D. Kaesz, in *Transition Metal Hydrides*, American Chemical Society, **1978**, pp. 215–231.
- [151] J. R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. de Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 683–800.
- [152] M. E. Wieser, T. B. Coplen, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *83*, 359–396.
- [153] W. F. Edgell, J. W. Fisher, G. Asato, W. M. Risen Jr., *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1103–1108.
- [154] R. H. Morris, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8588–8654.
- [155] X. Liu, C. Wang, Q. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, *Dalton Trans.* **2009**, 3774–3785.
- [156] M. K. Kesharwani, B. Brauer, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1701–1714.

- [157] ADF2014, SCM, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, **2014**.
- [158] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502–16513.
- [159] M. K. Assefa, J. L. Devera, A. D. Brathwaite, J. D. Mosley, M. A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *640*, 175–179.
- [160] C. Elschenbroich, in *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, **2008**, pp. 337–345.
- [161] F. Aubke, C. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 483–524.
- [162] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717–774.
- [163] P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, **1975**.
- [164] A. J. Lupinetti, G. Frenking, S. H. Strauss, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2113–2116.
- [165] A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12159–12166.
- [166] G. M. Bodner, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1335–1338.
- [167] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 699–703.
- [168] M. Karplus, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2803–2807.
- [169] T. D. Alger, D. M. Grant, E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5397–5406.
- [170] E. A. V. Ebsworth, J. J. Turner, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 805–807.
- [171] A. D. Buckingham, P. J. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2747–2759.
- [172] A. D. Buckingham, P. J. Stephens, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4583–4587.
- [173] Y. Ruiz-Morales, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Organometallics* **1996**, *15*, 3920–3923.
- [174] L. J. L. Häller, E. Mas-Marzá, M. K. Cybulski, R. A. Sanguramath, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, C. Raynaud, C. A. Russell, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2861–2873.
- [175] O. A. Gansow, B. Y. Kimura, G. R. Dobson, R. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5922–5924.
- [176] O. A. Gansow, D. A. Schexnayder, B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3406–3408.
- [177] G. M. Bodner, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1071–1074.
- [178] G. M. Bodner, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2694–2699.
- [179] M. J. Webb, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 119–127.
- [180] G. M. Bodner, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2563–2566.
- [181] P. S. Braterman, D. W. Milne, E. W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1027–1031.
- [182] M. Kaupp, *Chem. – Eur. J.* **1996**, *2*, 348–358.
- [183] Y. Wielstra, S. Gambarotta, J. B. Roedelof, M. Y. Chiang, *Organometallics* **1988**, *7*, 2177–2182.
- [184] J. E. Ellis, E. A. Flom, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 263–268.
- [185] P. Hackett, P. S. O'Neill, A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1625–1627.
- [186] J. E. Ellis, S. R. Frerichs, B. K. Stein, *Organometallics* **1993**, *12*, 1048–1057.
- [187] J. E. Ellis, B. K. Stein, S. R. Frerichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4066–4075.
- [188] T. G. Gardner, G. S. Girolami, *Organometallics* **1987**, *6*, 2551–2556.
- [189] J. Novotný, J. Vícha, P. L. Bora, M. Repisky, M. Straka, S. Komorovsky, R. Marek, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 3586–3601.
- [190] J. Autschbach, B. Le Guennic, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 156–171.
- [191] T. Parella, in *Pulse Program Catalogue, NMRGuide4.1 - Topspin 2.0*, Bruker BioSpin GmbH, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, **2006**, p. 108.
- [192] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., **2005**.
- [193] S. S. Danyluk, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4504–4505.
- [194] R. B. Johannesen, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 3088–3089.
- [195] J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 936–947.

- [196] J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9410–9418.
- [197] M. D. Curtis, L. G. Bell, W. M. Butler, *Organometallics* **1985**, *4*, 701–707.
- [198] T. M. Zvukova, A. I. Sizov, Y. K. Gun'ko, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, *Metalloorg. Khim.* **1988**, *1*, 1179–1183.
- [199] G. W. Parshall, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3793–3795.
- [200] U. Klabunde, G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9081–9087.
- [201] G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 113–117.
- [202] Q. Jiang, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **1991**, *10*, 3648–3655.
- [203] D. H. Berry, Q. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6210–6212.
- [204] A. Antinolo, F. Carrillo, M. Fajardo, A. Otero, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, *Organometallics* **1995**, *14*, 1518–1521.
- [205] M. L. H. Green, A. K. Hughes, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 221–227.
- [206] M.-F. Fan, Z. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 1092–1100.
- [207] V. I. Bakhmutov, J. A. K. Howard, D. A. Keen, L. G. Kuzmina, M. A. Leech, G. I. Nikonov, E. V. Vorontsov, C. C. Wilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1631–1635.
- [208] G. I. Nikonov, S. F. Vyboishchikov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, *Chem. Commun.* **2002**, 568–569.
- [209] G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, D. A. Lemenovskii, V. V. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10133–10134.
- [210] G. I. Nikonov, L. G. Kuzmina, D. A. Lemenovskii, V. V. Kotov, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6333–6333.
- [211] K. Y. Dorogov, E. Dumont, N.-N. Ho, A. V. Churakov, L. G. Kuzmina, J.-M. Poblet, A. J. Schultz, J. A. K. Howard, R. Bau, A. Lledos, G. I. Nikonov, *Organometallics* **2004**, *23*, 2845–2847.
- [212] K. Yu. Dorogov, M. Yousufuddin, N.-N. Ho, A. V. Churakov, L. G. Kuzmina, A. J. Schultz, S. A. Mason, J. A. K. Howard, D. A. Lemenovskii, R. Bau, G. I. Nikonov, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 147–160.
- [213] P. Pyykkö, *Mol. Phys.* **2018**, *116*, 1328–1338.
- [214] A. Santiago, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4520–4521.
- [215] R. D. Wilson, T. F. Koetzle, D. W. Hart, A. Kvik, D. L. Tipton, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1775–1781.
- [216] P. Meixner, Strukturelle und spektroskopische Untersuchungen zur Silizium-Wasserstoff-Bindungsaktivierung in Übergangsmetall-Hydrosilan-Komplexen, Universität Augsburg, Augsburg, **2017**.
- [217] R. B. Girling, P. Grebenik, R. N. Perutz, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 31–36.
- [218] N. V. Belkova, L. M. Epstein, O. A. Filippov, E. S. Shubina, in *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Techniques, Materials and Applications, Volume 43*, The Royal Society of Chemistry, **2012**, pp. 1–28.
- [219] G. Bruno, S. Lanza, F. Nicolo, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, *46*, 765–767.
- [220] D. Braga, F. Grepioni, E. Tedesco, K. Biradha, G. R. Desiraju, *Organometallics* **1997**, *16*, 1846–1856.
- [221] T. S. Thakur, G. R. Desiraju, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2007**, *810*, 143–154.
- [222] D. Schmitz, M. Kalter, A. C. Dunbar, M. Voest, A. Fischer, K. Batke, G. Eickerling, K. Ruhland, J. Ebad-Allah, C. Kuntscher, W. Scherer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 79–83.
- [223] D. L. M. Suess, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4938–4941.

- [224] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637–1641.
- [225] L. Brammer, *Dalton Trans.* **2003**, 3145–3157.
- [226] L. R. Falvello, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 10045–10047.
- [227] J. Bergès, I. Fourré, J. Pilmé, J. Kozelka, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1217–1227.
- [228] M. Baya, Ú. Belío, A. Martín, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 189–200.
- [229] R. Sánchez-de-Armas, M. S. G. Ahlquist, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 812–816.
- [230] N. Komiya, T. Hosokawa, J. Adachi, R. Inoue, S. Kawamorita, T. Naota, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 4771–4778.
- [231] S. Rizzato, J. Bergès, S. A. Mason, A. Albinati, J. Kozelka, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7440–7443.
- [232] W. Yao, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 105–111.
- [233] A. Masunov, J. J. Dannenberg, R. H. Contreras, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4737–4740.
- [234] I. V. Alabugin, M. Manoharan, S. Peabody, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5973–5987.
- [235] A. V. Iogansen, G. A. Kurkchi, V. M. Furman, V. P. Glazunov, S. E. Odínokov, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **1980**, *33*, 460–466.
- [236] Institute of Advanced Industrial Science and Technology: „Spectral Database for Organic Compounds, SDBS“ unter: <http://sdb.sdb.aist.go.jp> (abgerufen am 25.11.2020).
- [237] D. C. McKean, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 399–422.
- [238] D. C. McKean, *J. Mol. Struct.* **1984**, *113*, 251–266.
- [239] J.-M. Colmont, D. Priem, P. Dréan, J. Demaison, J. E. Boggs, *J. Mol. Spectrosc.* **1998**, *191*, 158–175.
- [240] S. G. Kazarian, P. A. Hamley, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9069–9079.
- [241] S. N. Delanoye, W. A. Herrebout, B. J. van der Veken, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7490–7498.
- [242] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384–7391.
- [243] J. M. Kelly, H. Hermann, E. K. von Gustorf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 105–106.
- [244] A. A. Bengali, B. A. Arndtsen, P. M. Burger, R. H. Schultz, B. H. Weiller, K. R. Kyle, C. B. Moore, R. G. Bergman, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 281–288.
- [245] S. E. Bromberg, H. Yang, M. C. Asplund, T. Lian, B. K. McNamara, K. T. Kotz, J. S. Yeston, M. Wilkens, H. Frei, R. G. Bergman, C. B. Harris, *Science* **1997**, *278*, 260–263.
- [246] X.-Z. Sun, D. C. Grills, S. M. Nikiforov, M. Poliakoff, M. W. George, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7521–7525.
- [247] B. K. McNamara, J. S. Yeston, R. G. Bergman, C. B. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6437–6443.
- [248] W. D. Jones, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 140–146.
- [249] W. H. Bernskoetter, C. K. Schauer, K. I. Goldberg, M. Brookhart, *Science* **2009**, *326*, 553–556.
- [250] R. D. Young, A. F. Hill, W. Hillier, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13806–13809.
- [251] J. A. Calladine, S. B. Duckett, M. W. George, S. L. Matthews, R. N. Perutz, O. Torres, K. Q. Vuong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2303–2310.
- [252] M. P. Marzocchi, P. Manzelli, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2630–2639.
- [253] T. Shimanouchi, I. Suzuki, *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, *8*, 222–235.
- [254] J.-T. Chen, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, American Cancer Society, **2006**.
- [255] B. Butschke, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2011**, *306*, 108–113.
- [256] S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9371–9372.

- [257] G. S. Hill, L. M. Rendina, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1995**, *14*, 4966–4968.
- [258] S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5961–5976.
- [259] R. Romeo, G. D’Amico, *Organometallics* **2006**, *25*, 3435–3446.
- [260] J. Parmene, I. Ivanović-Burmazović, M. Tilset, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9092–9103.
- [261] J. E. Bercaw, G. S. Chen, J. A. Labinger, B.-L. Lin, *Organometallics* **2010**, *29*, 4354–4359.
- [262] V. J. Scott, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2011**, *30*, 4374–4378.
- [263] G. Mazzone, N. Russo, E. Sicilia, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10091–10101.
- [264] B. K. Mai, Y. Kim, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9822–9829.
- [265] E. Rotondo, A. Giannetto, S. Lanza, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, 115–120.
- [266] M. Weissman, S. W. Benson, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 243–244.
- [267] V. G. Albano, D. Braga, V. De Felice, A. Panunzi, A. Vitagliano, *Organometallics* **1987**, *6*, 517–525.
- [268] T. G. Appleton, J. R. Hall, M. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 139–149.
- [269] T. G. Appleton, J. R. Hall, D. W. Neale, M. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, c73–c76.
- [270] G. L. Petretto, M. Wang, A. Zucca, J. P. Rourke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7822–7825.
- [271] S. Lanza, F. Nicolò, G. Tresoldi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 1049–1055.
- [272] L. Maidich, G. Zuri, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, M. Masia, A. Zucca, *Organometallics* **2013**, *32*, 438–448.
- [273] M. R. Plutino, L. Fenech, S. Stoccoro, S. Rizzato, C. Castellano, A. Albinati, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 407–418.
- [274] A. Zucca, G. L. Petretto, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, G. Minghetti, M. Manassero, C. Manassero, L. Male, A. Albinati, *Organometallics* **2006**, *25*, 2253–2265.
- [275] A. Zucca, A. Doppiu, M. A. Cinellu, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, *Organometallics* **2002**, *21*, 783–785.
- [276] M. C. Aversa, P. Bonaccorsi, M. Cusumano, P. Giannetto, D. Minniti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3431–3434.
- [277] D. Minniti, G. Alibrandi, M. L. Tobe, R. Romeo, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3956–3958.
- [278] S. Lanza, D. Minniti, R. Romeo, P. Moore, J. Sachinidis, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 542–543.
- [279] S. Lanza, D. Minniti, P. Moore, J. Sachinidis, R. Romeo, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4428–4433.
- [280] G. Alibrandi, D. Minniti, L. Monsu Scolaro, R. Romeo, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 318–324.
- [281] M. R. Plutino, L. M. Scolaro, A. Albinati, R. Romeo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6470–6484.
- [282] A. Nahaei, S. M. Nabavizadeh, F. N. Hosseini, S. J. Hoseini, M. M. Abu-Omar, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 8005–8014.
- [283] U. Frey, L. Helm, A. E. Merbach, R. Romeo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8161–8165.
- [284] D. Minniti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1343–1345.
- [285] H. T. Dang, H. W. Lee, J. Lee, H. Choo, S. H. Hong, M. Cheong, H. Lee, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11854–11862.
- [286] S. Hünig, P. Kreitmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie*, Verlag Lehmanns, Berlin, **2006**.
- [287] C. Eaborn, K. Kundu, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 933–938.
- [288] V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, C. M. P. Ferreira, L. I. Elding, R. J. Puddephatt, *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 189–196.
- [289] R. A. Bell, C. L. Chan, B. G. Sayer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 67–68.

- [290] W. Li, J. Li, D. DeVincentis, T. S. Mansour, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1071–1074.
- [291] J. R. Gauvreau, S. Poignant, G. J. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1319–1322.
- [292] A. Di Giuseppe, R. Castarlenas, L. A. Oro, *C. R. Chim.* **2015**, *18*, 713–741.
- [293] R. Romeo, L. Monsù Scolaro, N. Nastasi, B. E. Mann, G. Bruno, F. Nicolò, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7691–7698.
- [294] R. Romeo, L. M. Scolaro, V. Catalano, S. Achar, in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons Ltd., **2007**, pp. 153–158.
- [295] P. S. Pregosin, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (Ed.: G.A. Webb), Academic Press, **1986**, pp. 285–349.
- [296] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [297] T. R. Ward, H.-B. Bürgi, F. Gilardoni, J. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11974–11985.
- [298] S. K. Ignatov, N. H. Rees, B. R. Tyrrell, S. R. Dubberley, A. G. Razuvaev, P. Mountford, G. I. Nikonov, *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10*, 4991–4999.
- [299] A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometallics* **1996**, *15*, 1518–1520.
- [300] M. L. H. Green, J. A. McCleverty, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4854–4859.
- [301] M. J. Bunker, A. De Cian, M. L. H. Green, J. J. E. Moreau, N. Sigantoria, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2155–2161.
- [302] D. A. Tomalia, J. N. Paige, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3949–3951.
- [303] A. Tronnier, A. Poethig, E. Herdtweck, T. Strassner, *Organometallics* **2014**, *33*, 898–908.
- [304] H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 411–428.
- [305] W. Maudez, C. Roy, P. D. Tran, C. Thurier, F. Karmous, P. Doppelt, *Chem. Vap. Deposition* **2014**, *20*, 59–68.
- [306] K. Löqvist, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **1996**, *52*, 1921–1924.
- [307] J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1280–1284.
- [308] S. K. Madan, C. M. Hull, L. J. Herman, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 491–495.
- [309] A. Klein, T. Schurr, A. Knoedler, D. Gudat, K.-W. Klinkhammer, V. K. Jain, S. Zalis, W. Kaim, *Organometallics* **2005**, *24*, 4125–4131.
- [310] C. Eaborn, H. L. Hornfeld, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 529–530.
- [311] E. V. Bell, G. M. Bennett, *J. Chem. Soc.* **1927**, 1798–1803.
- [312] A. Kimoto, H. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 1096–1104.
- [313] *SAINT, V8.34A*, Bruker AXS Inc., Madison (WI), USA, **2013**.
- [314] G. M. Sheldrick, *SADABS, V2014/2*, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **2014**.
- [315] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [316] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*: **2008**, *64*, 112–122.
- [317] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2018/1, Program for the Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **2018**.
- [318] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [319] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2018/3, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **2018**.
- [320] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* **2007**, 3814–3816.
- [321] F. H. Allen, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, in *International Tables Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables* (Ed.: E. Prince), Springer Netherlands, Dordrecht, **2004**, pp. 790–811.